DIE
EINWIRKUNG VON DIAZOVERBINDUNGEN
AUF ACYL-1.3-KETOSÄUREESTER.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

EINER

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT
ZU TÜBINGEN

VORGELEGT

VON

EKKEHARD HAILER
AUS HORB.

ACAD.
LAUBAT.
BIBL.

TÜBINGEN.
VERLAG VON FRANZ PIETZCKER.
1901.

Von der Fakultät angenommen am 6. November 1901.

Druck von Otto Riecker's Buchdruckerei in Tübingen.

MEINER LIEBEN MUTTER

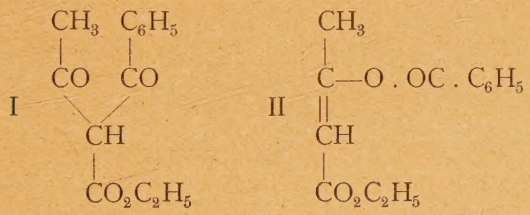
Herrn Professor Dr Bülow, auf dessen Anregung hin ich die nachstehenden Untersuchungen unternahm, sowie dem Vorstand des chemischen Instituts, Herrn Professor Dr Freiherrn von Pechmann, gestatte ich mir auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank zu sagen für das mir stets gewährte liebenswürdige Interesse und Entgegenkommen.

Theoretischer Teil.

I. Die Acyl-β ketosäureester.

Eine in einen β Ketosäureester eintretende Acylgruppe kann zwei Punkte aufsuchen: das α Kohlenstoff- und das Ketosauerstoffatom.

Im ersteren Falle bildet sich ein »C-acylierter 1.3 Ketosäureester«, in welchem beide Acylgruppen am gleichen Kohlenstoffatome sitzen, im zweiten Falle ein sogenannter »O-acylierter«.



Beide Klassen sind isomer.

Ausser der Ketoform der hier ausschliesslich in Betracht kommenden C-acylierten β Ketosäureester ist die Enolform denkbar, und zwar in zwei geometrisch isomeren Modifikationen [1]).

Es ist bisher — und auch mir nicht — gelungen, von diesen Kohlenstoff-acylierten-β ketosäureestern Isomere zu ge-

[1]) Abgesehen ist hier von der Wirkung des asymmetrischen Kohlenstoffatoms und dem Falle, dass beide Acylgruppen im Molekül die Enolform haben, wie dies Perkin (Ann. **277**, 172 [1893]) beim Diacetylessigester annimmt.

winnen, während von einzelnen Triketonen und Diketosäureestern sowohl Keto- als Enolformen isoliert sind[1]).

Für die vorliegenden Formen der Diacylessigester wird auf Grund der Leichtlöslichkeit in Soda und der Eisenchloridreaktion allgemein die Enolformel angenommen.

Dem ältesten der hierher gehörigen Ester, dem von Bonné 1877 dargestellten Benzoylacetessigester folgten 1883 der Acetylacetessigester von Elion, der Cinnamoyl- und o Nitrocinnamoylacetessigester von E. Fischer und Kuzel, der Dibenzoylessigester von Baeyer und Perkin, die drei Nitrobenzoylacetessigester von Gevekoht, 1885 der Phenacetylacetessigester von E. Fischer und Bülow und neuerdings der Anisoyl- und Isobutyrylacetessigester und Butyrylacetessigsäuremethylester von Claisen bezw. L. Bouveault.

Uebrigens wurden nicht alle diese Körper rein dargestellt, sondern häufig wurde das ganze betreffende Reaktionsgemisch weiter — meist auf Diketone — verarbeitet.

Ich habe den aufgeführten Estern noch hinzugefügt den Propionylacetessigester, den p Nitrobenzoyl- und Phenacetylbenzoylessigester.

Dargestellt wurden die Acyl-1.3-ketosäureester meist so, dass das Säurechlorid in das in absolutem Aether aufgeschlemmte Natriumsalz des β Ketosäureesters eingetragen und dann Flüssigkeit und Niederschlag auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt wurde. An Stelle des Natronsalzes trat auch die Kupferverbindung, an Stelle des Aethers Benzol; die Schotten-Baumannsche Reaktion und längeres Kochen des freien Esters mit Säureanhydriden wurden gleichfalls zur Einführung der Acylgruppen angewandt.

[1]) Bei Triketonen von Claisen (Ann. **277**, 162 [1893] und **291**, 25 [1896]), beim Diacetbernsteinsäureester von Knorr (Ann. **293**, 70 [1896]), beim Dioxypyridindicarbonsäureester von Guthzeit (Ann. **285**, 35 [1895] und Ber. **26**, 2795 [1893]), Aethyliden- und Benzylidendiacetessigester von Raabe (Ber. **32**, 88 [1899]).

Aber bei allen diesen Methoden sind die Ausbeuten gering, weil neben der gewünschten Reaktion verschiedene andere Vorgänge stattfinden: die zunächst gebildeten Moleküle des Diacylessigesters entziehen als stärker saure Verbindung dem Natriumsalz des β Ketosäureesters das Natrium, fallen zum Teil, weil in Aether sehr schwer löslich, neben dem Kochsalz aus, zum Teil setzen sie sich mit dem Säurechlorid unter Bildung von Triacylessigestern noch weiter um; der als schwächere Säure aus seinem Natriumsalz freigemachte β Ketosäureester tritt nicht weiter in Reaktion; überdies bildet sich, wie Nef[1]) gezeigt hat, am Ketosauerstoff acylierter β Ketosäureester. So entsteht nur eine verhältnismässig geringe Menge des gewünschten Esters, während nebenbei viel Ausgangsmaterial unverändert bleibt und unverwendbare Nebenprodukte entstehen.

Claisen hat für die Darstellung des Benzoylacetessigesters[2]) nach dem Vorgange Brückners[3]) zwei Moleküle Natriumäthylat und eine absolut-alkoholische Lösung mit gutem Erfolge angewandt. Ich finde die Ausbeute noch wesentlich besser, wenn statt des unverdünnten Säurechlorids eine ziemlich verdünnte ätherische Lösung desselben zugegeben wird. Meist ist nämlich das entstehende Natriumsalz des β Diketosäureesters in mit Aether versetztem Alkohol ungleich weniger löslich als in absolutem Alkohol; es fällt aus und tritt als Bodenkörper mit dem Säurechlorid nicht mehr in Reaktion. Ist aber das Natriumsalz in Aether-Alkohol löslich, so bietet die Claisensche Methode in Bezug auf Ausbeute und Einfachheit keine Vorteile: alle Nebenreaktionen können auftreten und die Isolierung des Esters der betreffenden Diacylessigsäure ist dann sehr umständlich und verlustreich, wie bei der Darstellung des Propionylacetessigesters gezeigt werden wird. Wohl aus demselben Grunde hat Claisen später für die Synthese des Diacetessigesters[4]) nicht die absolut-alko-

[1]) Annalen **276**, 202 [1893].
[2]) Annalen **291**, 65 [1896].
[3]) Zeitschrift für physik. Chemie **7**, 284.
[4]) Ber. **33**, 1245 [1900].

holische Lösung angewandt, sondern auf eine ältere, Aether und nur ein Atom Natrium verwendende Methode zurückgegriffen.

Vorteilhaft ist die Natriumäthylatmethode aber, ausser bei dem Benzoylacetessigester, namentlich beim p- und m Nitrobenzoylacetessigester — wo ich sie mit meinen Modifikationen ausführlicher beschreiben werde —, dem p Nitrobenzoyl- und Phenacetylbenzoylessigester und dem Dibenzoylessigester, weniger beim Cinnamoylacetessigester. Für diese genannten Fälle wurde sie von mir zum erstenmale angewandt.

Bei dem Propionyl-, Acetyl- und Phenacetylacetessigester und beim Acetmalonsäureester aber zeigt sie keine Vorteile vor der Methode, die ich bei der Darstellung des Propionylacetessigesters näher besprechen werde.

Denkbar und in den letztgenannten Fällen vielleicht empfehlenswerter wäre der Umweg über die am Sauerstoff acylierten β Ketosäureester, wie ihn Claisen und Haase[1]) beim Diacetessigester gegangen sind. Claisen und Behre haben sich indessen den weiteren Ausbau der Methode vorbehalten.

Dass die eine der Acylgruppen der Diacylessigester leicht abspaltbar ist, ist schon lange bekannt; nach meinen Erfahrungen ist es die schwächer saure. Ich habe auf diese Weise den p- und m Nitrobenzoylessigester dargestellt, von welchen der letztere bisher nicht, der erstere nur auf grossen Umwegen gewonnen war.

Eine Reihe von Versuchen, die unternommen wurden, um aus diesen Körpern den p Nitrobenzoyl-m nitrobenzoylessigester herzustellen, waren erfolglos.

Die Claisensche Methode eignet sich nicht, weil die Natriumsalze des p- bezw. m Nitrobenzoylessigesters auch in grossen Quantitäten Alkohol nicht in nennenswertem Masse löslich sind und das Eintragen der ätherischen Lösung der Säurechloride in die Aufschwemmung des Natriumsalzes in absolutem Aether führte auch bei längerem Kochen nicht zu in grösserer Menge fassbaren Körpern.

[1]) Ber. 33, 3778 [1900].

Bemerkenswert ist, dass bei längerem Liegen des p Nitrobenzoylacetessigesters in den Präparatengläschen die Acetylgruppe abgespalten wird, auch wenn der Ester vollständig getrocknet eingefüllt worden war.

II. Die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Acyl-1.3-ketosäureester.

Die Versuche von Japp und Klingemann[1]) schienen zu beweisen, dass α substituierte Acetessigester mit Diazoverbindungen nur unter Spaltung reagieren würden. Durch Einwirkung von Diazobenzol auf Methylacetessigester in alkalischer Lösung erhielten die Genannten unter Abspaltung der Acetylgruppe das von Fischer und Jourdan schon dargestellte Brenztraubensäureesterphenylhydrazon.

Derselbe Körper wurde auch von Bülow und Klaiber[2]) durch Arbeiten in essigsaurer — statt alkalischer — Lösung erhalten.

Diese verfrühte Verallgemeinerung wurde scheinbar bestätigt durch die Arbeiten von Bischler, die sich mit der Einwirkung von Diazobenzol auf Phenacyl-, Acetonyl- und Desylacetessigester, also α carbäthoxylierten 1.4 Diketonen befassten[3]). Diese Versuche würden zeigen, dass die Diazoverbindung gleichzeitig aus demselben Körper teils die Acetyl-, teils die Phenacylgruppe abspalte; sie sind aber gar nicht beweiskräftig aus folgenden Gründen: Die Ausgangsmaterialien waren höchst unrein; hergestellt nach dem Paalschen Verfahren[4]) aus Bromacetophenon etc. und Natracetessigester in ätherischer Lösung, enthielt das Ausgangsmaterial, da der betreffende Ester nicht isoliert wurde, rückgebildeten Acetessigester, disubstituierten und verhältnismässig wenig monosubstituierten Acetessigester. Für die mangelnde Ein-

[1]) Annalen **247**, 190 [1888].
[2]) Auf Grund einer gütigen Privatmitteilung.
[3]) Ber. **25**, 3143 [1892] und **26**, 1881 [1893].
[4]) Ber. **16**, 2866 [1883].

heitlichkeit des Ausgangsmaterials spricht denn auch das Auftreten von 2 bis 3 Reaktionsprodukten bei der Kupplung, darunter Anilinazoacetessigester; ferner die von Bischler selbstgemachte Bemerkung, dass bei Behandlung des Phenacylacetessigesters mit Natronlauge ein Teil desselben ungelöst geblieben sei; dies ist bei der reinen Verbindung natürlich ausgeschlossen und spricht für die Anwesenheit von Diphenacyl- und folglich auch freiem Acetessigester. Auf dieses Gemisch von mindestens drei verschiedenen Körpern liess Bischler die Diazoverbindung einwirken.

Nach stattgefundener Kupplung aber isolierte er die primären Reaktionsprodukte nicht, sondern behandelte das jeweils ausgefallene Oel mit Natronlauge und erhielt so Pyrazolcarbonsäuren. Bei dieser Verseifung musste die im ursprünglichen Einwirkungsprodukt der Diazoverbindung auf den Diketosäureester unter Umständen noch vorhandene Acetylgruppe abgespalten werden.

In direktem Gegensatz zu den erwähnten Ergebnissen stehen die Resultate der Untersuchungen von Bülow und Schlesinger[1]), die mit dem — durch Substitution in der Methylengruppe vom Acetessigester sich ableitenden — Diacetbernsteinsäureester unternommen wurden. Der durch die Einwirkung von Diazoverbindungen in essigsaurer Lösung erhaltene Anilinazodiacetbernsteinsäureester gab erst beim Behandeln mit Alkalien oder Kochen mit Wasser seine Acetylgruppe ab, unter Uebergang in 1-Phenyl-3-methylpyrazol-4.5-dicarbonsäureester.

Krückeberg[2]) erhielt bei Kupplungsversuchen mit Benzoylcyanessigester keine Reaktionsprodukte, Wolff und Herold[3]) durch Einwirkung von Diazobenzol auf Tetrinsäure eine Ringspaltung.

So lagen im Grunde bisher auf diesem Gebiete nur zwei Beobachtungen vor: bei Japp und Klingemann erfolgte Ab-

[1]) Ber. **32**, 2880 [1899] und **33**, 3362 [1900].
[2]) Journ. für prakt. Chemie **49**, 321 [1894].
[3]) Annalen **312**, 163 [1900].

spaltung, im Falle Bülow und Schlesinger blosser Ersatz des Methinwasserstoffatoms durch die Anilinazogruppe.

Völlig aber fehlte die Kenntnis der Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf 2-carbäthoxylierte 1.3-Diketone; und doch musste der Verlauf der Reaktion interessant sein, sowohl in dem Falle, dass Abspaltung eintrat, als dann, wenn beide Acylgruppen im Molekül erhalten blieben.

Die mit 12 verschiedenen am Kohlenstoff acidylierten 1.3-Ketosäureestern — die Carbäthoxylgruppe auch als Acylgruppe gerechnet — angestellten Versuche ergaben folgende Resultate:

der	gab unter Abspaltung	mit der Diazoverbindung
Diacetessigester	der Acetylgruppe	Anilinazoacetessigester
Propionylacetessigester	der Propionylgruppe	" " "
Acetylmalonsäureester	der Acetylgruppe	Anthranilsäureazomalonsäureester
Benzoylacetessigester	" " "	Anilinazobenzoylessigester
Phenacetylacetessigester	" " "	(Anilinazophenacetylessigester)
p Nitrobenzoylacetessigester	" " "	Anilinazo p nitrobenzoylessigester
m Nitrobenzoylacetessigester	" " "	Anilinazo m nitrobenzoylessigester
Dibenzoylessigester	ohne Abspaltung	Anilinazodibenzoylessigester
p Nitrobenzoylbenzoylessigester	" " "	Anilinazo p nitrobenzoylbenzoylessigester
Phenacetylbenzoylessigester	unter Abspaltung der Phenacetylgruppe	Anthranilsäureazobenzoylessigester

Benzoylmalonsäureester reagierte nicht,
Cinnamoylacetessigester reagierte nicht.

Interessanter werden diese Resultate noch, wenn man die Stärke der verschiedenen Säuren mit einander vergleicht; nach Ostwald's Angaben [1]) ergeben sich auf Grund der Leitfähigkeit für die Stärke der Säuren folgende Zahlen in aufsteigender Richtung:

Propionsäure	0,00134	Essigsäure	0,0018
Zimmtsäure	0,00355	Phenylessigsäure	0,00556
Benzoësäure	0,006	m Nitrobenzoësäure	0,0345
p Nitrobenzoësäure	0,0396		

Für den Vergleich der Carbäthoxylgruppe damit fehlt jeder Anhaltspunkt.

Die vorliegenden Fälle ergeben also folgende Regelmässigkeiten, bei deren Anführung mir eine Verallgemeinerung selbstverständlich ferne liegt:

Carbäthoxylgruppen werden nicht abgespalten.

Bei Konkurrenz zweier aliphatischer Reste oder eines aliphatischen und eines aromatischen Säurerestes an einem Molekül, wird der Acylrest der schwächeren Säure, z. B. aus Benzoylacetessigester das Acetylradikal, abgespalten; bei gleichen Acylresten, z. B. im Diacetessigester, erfolgt gleichfalls die Emittierung einer Gruppe.

Bei gleichzeitigem Vorhandensein zweier aromatischer Reste in einem Molekül tritt eine Abspaltung nicht ein, sondern beide bleiben erhalten; hiebei ist die Phenylessigsäure als aliphatische Säure betrachtet.

In zwei Fällen trat überhaupt keine Reaktion ein, sondern das Ausgangsmaterial konnte wieder unverändert erhalten werden.

Ein Grund für dieses verschiedene Verhalten ist nicht einzusehen; vielleicht versprechen weitere Versuche interessante Aufschlüsse über die Konstitution der Diacylessigester.

Wie durch die Diazoverbindungen wird, wie Claisen [2]) gezeigt hat, auch durch Alkalien und Säuren aus dem Ben-

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie, Bd. 3.

[2]) Annalen **291**, 70 [1896].

zoylacetessigester der Acetylrest abgespalten. Ebenso reagiert dieser Ester mit Phenolen unter Eliminierung der Acetylgruppe und u. A. Bildung von β Phenylumbelliferon, während der Acetylmalonsäureester mit Phenolen kondensiert die Carbäthoxylgruppe abspaltet[1]).

Die Kupplung wurde jeweils bewerkstelligt nach der Kjellinschen Methode. Bei der leichten Zersetzlichkeit der Diacylessigester in alkalischer Lösung waren derartige Versuche, z. B. mit »Nitrosaminrot«lösung ohne Bedeutung.

Während die Kombinationsprodukte der entsprechenden einfachen β Ketosäureester sogleich krystallinisch ausfallen, setzen sich die Reaktionsprodukte vieler Acyl β ketosäureester ölig ab. Um diese schmierigen Körper zur Krystallisation zu bringen, musste eine Reihe von Methoden angewandt werden: vorsichtiges Zugeben von Eisstückchen während der Kupplung unter guter Kühlung von aussen; längeres Stehenlassen des durch Lösen in Aether und Zugeben von wasserfreiem Chlorcalcium gut getrockneten Esters an einem kühlen Orte; auch längeres Stehen des Oeles unter Wasser bewirkte ab und zu Krystallisation; gelang diese so nicht, so wurde das Oel in hinreichend viel Alkohol, Aether oder Ligroin gelöst und einer sehr langsamen Abdunstung überlassen, — Methoden, die alle sehr zeitraubend sind und auch während 6 Monaten bei dem Kombinationsprodukt des Phenacetylacetessigesters mit Diazobenzol zu keinem krystallinischen Körper führten.

III. Die Konstitution der Kupplungsprodukte.

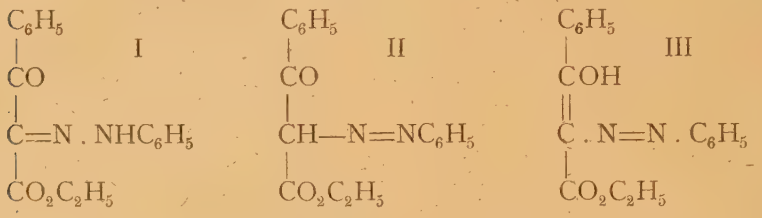
Direkte Vergleiche ergaben die Identität der durch Abspaltung einer sauren Gruppe aus den Diacylessigestern entstehenden Kupplungsprodukte mit den durch Einführung eines aromatischen Azorestes in die entsprechenden einfachen 1.3-Ketosäureester dargestellten.

[1]) Ber. **34**, 354 [1901] v. Pechmann und Hanke bezw. von Krafft.

So erwies sich der aus Diazobenzol und Benzoylacetessigester unter Abspaltung der Acetylgruppe gewonnene Körper als identisch mit dem durch Kombination von Diazobenzol mit Benzoylessigester erhaltenen.

Was ist aber die Konstitution dieser »fettaromatischen Azoverbindungen«?

Verschiedene Möglichkeiten existieren hiefür: die Hydrazon- (I), die Azoketo- (II) und Azoenolformel (III):



ferner ist Isomerie zwischen diesen Verbindungen und Tautomerie bei ihren Derivaten möglich und zwischen allen 3 Möglichkeiten Doppeltautomerie nach Knorr[1]). Dazu gesellt sich noch bei der Hydrazonformel räumliche Isomerie, wie sie in einer Reihe von Fällen bei Hydrazonen festgestellt ist[2]).

Die Anschauungen über die Konstitution dieser Anilinazoβketosäureester — die durchaus nicht dieselbe zu sein braucht, wie die der entsprechenden Azokombinationen der βDiketone, ja bei den verschiedenen Estern eine wechselnde sein kann — sind bis jetzt noch fliessende.

Als Victor Meyer und sein Schüler Züblin aus Diazobenzol und Acetessigester die erste derartige Azokombination herstellten (1877), hielten sie dieselbe in Analogie mit dem Reaktionsverlauf bei aromatischen Kupplungen für einen Azokörper (»Azophenylacetessigester«)[3]); auch

[1]) Ber. **28**, 706 [1896].

[2]) Beim Benzolazocyanessigester von E. v. Meyer und Mitarbeitern (Journ. für prakt. Ch. **49**, 321; **51**, 217; **52**, 160; **57**, 206); von E. Fischer beim Aldehydphenylhydrazon (Ber. **29**, 793); von Hantzsch (Ber. **26**, 9); von Bamberger und Schmidt (Ber. **34**, 2001).

[3]) Ber. **10**, 2075 [1877] und **11**, 1417 [1878].

Bamberger nahm (1884) für die durch Kupplung verschiedener Amine mit Acet- und Benzoylessigester hergestellten Körper die Azoformel an[1]).

Da erschienen (1887) in den »Berichten« einige vorläufige — in der Auffassung der betreffenden Körper als Azoverbindungen teilweise unrichtige — Mitteilungen von Japp und Klingemann[2]). Aus diesen, von ihm richtiger aufgefassten Notizen, aus der Feststellung R. Meyers, dass das verseifte Einwirkungsprodukt von Diazobenzol auf Malonsäureester identisch sei mit dem Mesoxalsäurephenylhydrazon[3]), im übrigen aber ohne eigenen experimentellen Beweis — abgesehen von der von ihm selbst später[4]) als unrichtig zugegebenen Alkaliunlöslichkeit des Benzolazoacetessigesters — zog V. Meyer[5]) den Schluss, dass die Einwirkungsprodukte von Diazoverbindungen auf β Ketosäureester Hydrazone seien.

Bald darauf erschien auch die Abhandlung »über die Konstitution einiger sogenannter gemischter Azoverbindungen« von Japp und Klingemann[6]). Sie stellten darin fest:

dass aus Natriummethylacetessigester und Diazobenzolchlorid unter Abspaltung der Acetylgruppe das von Fischer und Jourdan schon dargestellte Brenztraubensäureesterphenylhydrazon entsteht;

dass das aus »Benzolazoacetessigester« durch Kohlensäureabspaltung erhaltene Benzolazoaceton kein Azokörper, sondern v. Pechmanns Brenztraubenaldehydrazon ist;

schliesslich, dass der durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf »Benzolazoacetessigsäure« gewonnene Körper einen ähnlichen Schmelzpunkt hat (209°), wie die von Knorr[7]) aus

---

[1]) Ber. **17**, 2415 [1884], **18**, 2563 [1885].
[2]) Ber. **20**, 3192 [1887].
[3]) Chem. Ztg. 1887, No. 55, S. 836.
[4]) Ber. **21**, 2121 [1888].
[5]) Ber. **21**, 11 [1888].
[6]) Annalen **247**, 190 [1888].
[7]) Annalen **238**, 195 [1887].

Rubazonsäure und Phenylhydrazin erhaltene Osazonacetylglyoxylsäure (Fp. 212°)[1]). Aus diesen drei Ergebnissen zogen sie den Schluss, dass durch Einwirkung von Diazosalzen auf Acetessigester und analoge Verbindungen immer Hydrazone entstünden; demnach war der »Benzolazoacetessigester« ein α Phenylhydrazonacetylglyoxylsäureester. Diese Anschauungen von Japp und Klingemann blieben für die folgende Zeit massgebend[2]).

Hingegen schrieb Bülow dem Einwirkungsprodukt von normalen und Isodiazoverbindungen auf Acetessigester[3]) die Azoformel zu. Bestimmend waren folgende Gründe: Die waschechten Ausfärbungen der Verbindung Acetessigester|azo 3.9-diamidodiphenyl 2.8-dicarbonsäureazo|acetessigester auf ungebeizter Baumwolle; das indifferente Verhalten des Anilinazoacetessigesters gegenüber Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid, Jodmethyl und Diazomethan; die Alkalilöslichkeit desselben und namentlich der Mangel der Bülowschen Hydrazonreaktion.

Da bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Methylacetessigester unter Abspaltung der Acetylgruppe Hydrazone entstehen, ist es naheliegend, anzunehmen, dass die aus Diacylessigestern unter Eliminierung einer Säuregruppe sich bildenden Körper gleichfalls Hydrazone seien. Dieser Analogieschluss ist schon deshalb nicht zulässig, weil nach allgemeiner Annahme den alkylsubstituierten β Ketosäureestern die Keto-, den acylierten aber die Enolform zukommt. Da unter diesen Umständen der Reaktionsverlauf im Einzelnen bei letzteren Verbindungen ein unsicherer ist, werden Schlüsse daraus ganz problematisch.

[1]) Das chemische Verhalten der beiden Substanzen ist nach Bülow (Ber. **32**, 202 [1899]) nicht identisch.

[2]) Stierlin, Ber. **31**, 2120 [1888]. Bamberger, Ber. **25**, 3201 und 3550 [1892].

[3]) Ber. **31**, 2579 und 3122 [1898], und **32**, 197 [1899].

Gegen die Enolform der Kupplungsprodukte, z. B. des Anilinazobenzoylessigesters spricht das Fehlen der in ihrem diagnostischen Werte wohl einwandsfreien Eisenchloridreaktion sowie die geringe Reaktionsfähigkeit gegenüber Phenylcyanat (s. u.). Denkbar wäre es auch zur Entscheidung der Frage, ob den Anilinazoacylessigestern die Keto- oder Enolform zukommt, die elektrische Leitfähigkeit zu Hilfe zu nehmen.

Die Ausführung dieser von Hantzch, Bamberger u. s. w. vielfach angewandten Methode erwies sich im vorliegenden Falle als unmöglich wegen der leichten Verseifbarkeit der Anilinazoβketosäureester in alkalischer Lösung und ihrer Schwerlöslichkeit in verdünntem Alkohol.

Nach Verwerfung der Azoenolformel können zur Entscheidung, ob Azokörper oder Hydrazone vorliegen, dienen: das physikalische Verhalten der unveränderten Substanzen und mit diesen vorzunehmende teils abbauende, teils synthetische Versuche.

Die gelbe Farbe der Kombinationsprodukte lässt einen Schluss nicht zu, da sie auch Hydrazonen, z. B. dem Brenztraubensäurephenylhydrazon, zukommt.

Auch das Färbevermögen gegenüber Baumwolle ist nicht entscheidend, denn in alkalischer Lösung liegt jedenfalls infolge der Enolisierung ein Azokörper vor und es lassen sich chromophore Eigenschaften der Hydrazongruppe auch nicht a priori absprechen [1]).

Die physikalischen Methoden zur Konstitutionsbestimmung, wie die Molekularrotation von W. H. Perkin sen., Brühls spektrochemische Untersuchungen, das molekulare Lösungsvolumen und die Verbrennungswärme, sind für so kompliziert zusammengesetzte Substanzen — wie es die vorliegenden, eine Benzolazo-, Acyl- und Carbäthoxylgruppe enthaltenden Körper sind — noch nicht ausgebildet.

Infolgedessen muss zu Reaktionen geschritten werden, die durch Abspaltung eines Komplexes aus dem Molekül oder

[1]) Zincke, Bindewalds und Goldschmidts Arbeiten (Ber. **17**, 3026 [1884], und Ber. **23**, 487 [1890]) über o Oxyazokörper.

durch Einführung eines Atoms oder einer Gruppe, einen Schluss auf die Konstitution zulassen.

Japp und Klingemann[1]) spalteten zu dem Ende aus dem »Benzolazoacetessigester« auf trockenem und nassem Wege die Carbäthoxylgruppe ab und gelangten so zu dem schon dargestellten Brenztraubenaldehydrazon; ein analoger Vorgang findet beim Anilinazobenzoylessigester statt. Hohe Temperatur bezw. Anwesenheit eines ionisierend wirkenden Lösungsmittels machen Umlagerungen bei dieser Reaktion sehr wahrscheinlich. Erinnert sei an das Verhalten des von William Mc. Pherson aus β Benzoylphenylhydrazin und p Chinon erhaltenen Chinonmonophenylbenzoylhydrazons[2]); wird die zweifellos am Stickstoff sitzende Benzoylgruppe abgespalten, so entsteht nicht das erwartete Phenylhydrazon des p Chinons, sondern unter Umlagerung p Oxyazobenzol. Dafür, dass in dem Abspaltungsprodukte des Benzolazoacetessigesters faktisch die Atomgruppierung eine andere ist als im Ester selbst, spricht das Eintreten der Bülowschen Reaktion in dem einen Falle, das Fehlen derselben bei dem andern Körper.

Liegen Hydrazone vor, so muss sich durch Einwirkung von Säuren Phenylhydrazin aus den Kupplungsprodukten abspalten lassen. Bülow erhielt bei diesem, mit alkoholischer Salzsäure angestellten Versuche das — im übrigen aus Anilinazoacetessigester und Phenylhydrazin entstehende — 1-Phenyl-3-methyl-4-anilinazo-5-pyrazolon[3]); ganz abgesehen von den, dem Resultate jede theoretische Bedeutung nehmenden Versuchsbedingungen, lässt sich der Vorgang auch sehr wohl in der Weise interpretieren, wie dies Bülow thut.

Nach Fischer und Ach[4]) hat auch Brenztraubensäure die Fähigkeit, aus Hydrazonen Phenylhydrazin abzuspalten und sich damit zu dem bekannten, leicht isolier- und erkennbaren Körper zu verbinden. Versuche sind, soweit

[1]) Annalen **247**, 197 [1888].
[2]) Ber. **28**, 2414 [1895].
[3]) Ber. **32**, 203 [1899].
[4]) Annalen **253**, 63 [1889].

ich in Erfahrung bringen konnte, bis jetzt nur mit Ketonen und γ Ketosäureestern gemacht worden. Das Eintreten dieser Reaktion kann daher bei Diketosäureester-α phenylhydrazonen nicht mit Sicherheit erwartet werden. Daraus, dass dieser Vorgang bei meinen, unter verschiedenen Bedingungen mit Anilinazobenzoylessigester angestellten, Versuchen nicht eintrat, kann also ein Schluss zu gunsten der Azogruppierung nicht gezogen werden.

Auch bei synthetischen Versuchen zur Konstitutionsermittlung muss immer beachtet werden, dass durch Temperatur, Lösungsmittel und Reagenz keine Umlagerung des Moleküls veranlasst wird. Denn wenn Oxyazokörper und fettaromatische Azoverbindungen in ihren Reaktionen häufig Tautomerie zeigen (s. u.), lässt sich dies von Körpern, die zudem noch β Ketosäureester sind, nicht anders erwarten.

In konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit etwas Eisenchlorid- oder Kaliumdichromatlösung versetzt, zeigt keines der direkt gewonnenen Kombinationsprodukte von β Ketosäureestern eine Violettfärbung. Dies ist sehr auffallend, weil die durch Abspaltung der Carbäthoxylgruppe daraus entstehenden Körper — das Phenylglyoxal- und Brenztraubenaldehyd-Phenylhydrazon — und das Einwirkungsprodukt von o Diazobenzoesäure auf Acetylmalonsäureester diese Bülowsche Reaktion in ausgesprochener Weise zeigen. Ebensowenig trat eine Veränderung ein bei Anwendung von Amylnitrit oder nascierender salpetriger Säure, während nach v. Pechmann[1]) Hydrazone damit blaugefärbte Hydrotetrazone geben.

Von der Anilinazoacetessigsäure haben Japp und Klingemann, vom Anilinazoacetessigester und dessen Säureamid Bülow[2]) durch vorsichtige Einwirkung von Phenylhydrazin Derivate hergestellt, die bei Annahme der Hydrazonformel für die direkten Kupplungsprodukte als Osazone aufzufassen wären:

[1]) Ber. **26**, 1045 [1893], **27**, 2920 Anm. [1898].
[2]) Ber. **32**, 206 [1899].

v. Pechmann hat gezeigt, dass Japp und Klingemanns vermeintliches Osazon der Acetylglyoxylsäure mit Eisenchlorid die charakteristische Rotfärbung nicht zeige[1]); ich habe diese Reaktionen bei allen drei genannten Körpern mit Eisenchlorid und dem empfehlenswerteren Amylnitrit versucht; in keinem Falle (bei Amylnitrit auch nicht bei Eisessigzusatz und Erwärmen) trat auch nur eine Andeutung der v. Pechmannschen Osazonreaktion auf.

Auch wenn man der Bülowschen Reaktion — wie allen rein empirischen, nicht durch Feststellung des Vorgangs experimentell begründeten Reaktionen — eine unbedingte Entscheidungsfähigkeit nicht zuschreibt, muss doch zugegeben werden, dass der völlige Mangel der in ihrem Verlauf bekannten Osazonreaktion ein schwerwiegendes Argument gegen die Hydrazonformel ist.

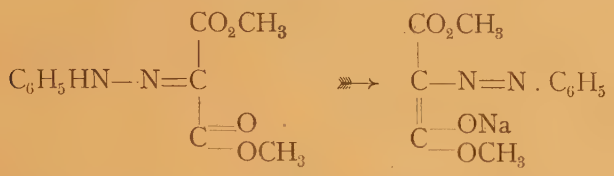
Zur Entscheidung dieser Konstitutionsfragen ist auch die Löslichkeit in Alkalien angezogen worden und zwar sowohl für als gegen die Hydrazonformel; für diese Auffassung, indem man annahm, dass das Imidwasserstoffatom in diesen Hydrazonen sauren Charakter besitze; gegen die Hydrazon- und für die Azoformel, indem diese Annahme bestritten und das saure Wasserstoffatom an den Methinkohlenstoff verlegt wurde; dabei ist die Begründung, dass die Anilinazogruppe acidificierende Eigenschaften besitze, durchaus nicht erforderlich; für die Erklärung der sauren Natur genügt die gleichzeitige Anwesenheit einer Acyl- und Carbäthoxylgruppe.

Nun ist allerdings das Hydrazon des Mesoxalsäuredimethylesters in Alkalien löslich[2]); nicht bewiesen ist aber, dass das

[3]) Ber. **21**, 2753 [1888].

[4]) v. Pechmann, Ber. **28**, 858 [1895].

Alkali sich wirklich am Stickstoffatom befinde; sehr wohl möglich ist auch die Umlagerung der Hydrazon- in die Azoform unter Veränderung der Carbmethoxylgruppe:



wie sie ähnlich auch beim Dicarboxylglutaconsäureester [1]) beim Uebergang in sein Lakton angenommen werden muss. Nachdem es vollends in einer Reihe von Fällen bei Diketonen, Triketonen, Ketosäureestern und aliphatischen Nitroverbindungen gelungen ist, die Tautomerie auf Isomerie zurückzuführen, die Isomeren zu isolieren und zu zeigen, dass die saure Modifikation durch die Enolgruppe bedingt sei, liegt kein Grund gegen die Annahme vor, dass sich in den Salzen der Anilinazoketosäureester das Metallatom am Sauerstoff befinde, die Stickstoffatome also unter sich in doppelter Bindung stehen. Mit dieser Ueberlegung fällt bei diesen fettaromatischen Azoverbindungen, wie überhaupt bei Verbindungen, bei denen der Verdacht der Tautomerie vorliegt, die Möglichkeit der Konstitutionsbestimmung vermittelst der Metallverbindungen und der Halogene, Halogenalkyle und Säurechloride [2]). Ebenso wird die Anwendung der Schotten-Baumannschen Reaktion und von Dimethylsulfat, die beide eine alkalische Lösung erheischen, zum Zweck der Konstitutionsbestimmung gegenstandslos.

Der Versuch, die sehr wahrscheinliche Tautomerie auf eine, wenn auch labile Strukturisomerie zurückzuführen durch Isolierung der Enolform, misslang beim Anilinazobenzoyl- und

[1]) Conrad und Guthzeit, Annalen **222**, 249 [1884], und Ber. **23**, 3179 [1890]; Drude, Ber. **30**, 940 [1897].

[2]) Vgl. Goldschmidt, Ber. **23**, 253 [1890], und die Abhandlung von W. Wislicenus über Tautomerie (Sammlg. chem. und chem.-techn. Vorträge, Bd. II, S. 244 [1897]).

-acetessigester, während Weissbach [1]) vom Anilinazocyanessigester ausser zwei stereoisomeren Hydrazonen eine Azoverbindung gewinnen konnte.

Eine Methylierung mittels Diazomethan versuchte Bülow [2]) beim Anilinazoacetessigester ohne Erfolg; infolge seines Verhaltens gegenüber Acetessigester [3]) kann Diazomethan auch nicht als einwandsfreies Mittel zur Konstitutionsbestimmung labiler Verbindungen angesehen werden.

Auch Essigsäureanhydrid wird häufig zu diesem Zwecke angewandt, obschon die hiebei erforderliche hohe Temperatur Umlagerungen nicht ausgeschlossen erscheinen lässt. Die vorliegenden Anilinazo-βketosäureester reagieren auch in der Hitze nicht mit Essigsäureanhydrid, wenn nicht ein weiteres Kondensationsmittel (konzentrierte Schwefelsäure, wasserfreies Chlorzink) zugegeben wird. Dabei tritt anscheinend die Acetylgruppe an das Stickstoffatom, denn durch die Reduktion wurde Acetanilid erhalten; demnach lägen Hydrazone vor. Derartige Reaktionen unter Anwendung kondensierend wirkender Mittel sind indessen des auf die Moleküle ausgeübten Zwanges wegen sehr verdächtig. Im vorliegenden Falle kann man aus der mangelnden Reaktionsfähigkeit gegenüber siedend heissem Essigsäureanhydrid ebensowohl auf das Vorhandensein einer Azogruppe schliessen, die dann erst unter dem Druck des kondensierenden Chlorzinks sich umlagert in das Hydrazon.

Beispiele solcher erzwungener Umlagerungen sind nicht selten: das Benzolazoacetylaceton, für das v. Pechmann [4]) die Hydrazonformel in Anspruch nimmt, geht mit Eisessig und Phenylhydrazin über in einen unbestreitbaren Azokörper, das »Benzolazodimethylphenylpyrazol« [5]).

[1]) Journ. für pract. Chemie **57**, 206 [1898].
[2]) Ber. **32**, 197 [1899].
[3]) Ber. **28**, 1626 [1895].
[4]) Ber. **25**, 3190 [1892].
[5]) Claisen, Ber. **21**, 1697 [1888].

aus dem Propantriphenylhydrazon erhielten v. Pechmann und Vanino[1]) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid »Benzolazopyrazol«, indem eine ihrer Entstehung nach unzweifelhafte Hydrazongruppe überging in eine Azogruppe.

Möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich, ist, dass die Acetylgruppe bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid an das Ketosauerstoffatom tritt und erst bei der Reduktion an den Stickstoff wandert, wenn auch ähnliche Wanderungen von Acetylgruppen beobachtet sind[2]).

Ebensowenig sind zur Konstitutionsbestimmung Körper geeignet, welche sich durch Kondensation mit stickstoffhaltigen Substanzen von den Anilinazo-βketosäureestern ableiten, wie die Pyrazolone, Oxypyrimidine, Isoxazolone etc.; bei ihrer Darstellung sind weder Umlagerungen ganz ausgeschlossen, noch ist auch die Konstitution der entstehenden Verbindungen immer einwandsfrei bestimmt.

Ein günstigeres Resultat liesse sich auf den ersten Blick von den Formazylverbindungen erwarten durch Einwirkung zweier verschiedener Diazokörper, Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Reduktion. Von den einen Schluss illusorisch machenden Versuchsbedingungen abgesehen zeigen aber, wie v. Pechmann gefunden hat[3]), die Formazylverbindungen, ebenso wie die Amidine und Diazoverbindungen, virtuelle Tautomerie.

Die Versuche zur Darstellung von Osazonen sind schon besprochen.

Phenylisocyanat wurde zuerst von Goldschmidt[4]) zur Feststellung von Hydroxyl- und Imidgruppen verwendet. Neuerdings hat Dieckmann[5]) gezeigt, dass Phenylisocyanat auch mit den »sauern Wasserstoffatomen der Methylengruppe«

[1]) Ber. **27**, 219 [1894].

[2]) Vgl. Ber. **16**, 622 [1884], Ber. **33**, 199, 1923, 3778 [1900], Ber. **34**, 218, 664 [1901].

[3]) Ber. **27**, 1696 [1894], und **28**, 2362 [1895].

[4]) Ber. **23**, 257 und 489 [1890].

[5]) Ber. **33**, 2002 [1900].

in Reaktion treten kann. Namentlich das letztere Verhalten konnte für die Konstitutionsbestimmung der Anilinazoacylessigester bedeutungsvoll werden, da Phenylcyanat mit Hydrazonen erfahrungsgemäss[1]) nicht reagiert. Je nachdem man für den Anilinazobenzoylessigester die Azoketo- oder Azoenolform annimmt, konnte sich ein Malonsäureamid- oder Urethanabkömmling bilden. Durch Spaltungsversuche liesse sich dann die Konstitution der entstandenen Verbindungen ermitteln. Ein Nichteintreten der Reaktion aber berechtigt zu gar keinen Schlüssen.

Molekulare Mengen von Anilinazobenzoylessigester (6,2 g in Benzol gelöst) und (2,5 g) Phenylisocyanat wurden in eine Röhre eingeschlossen und vier Monate lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen; die rotgelbe Farbe der Flüssigkeit änderte sich während dieser Zeit nicht, wohl aber erfolgte Ausscheidung einer ganz geringen Menge einer körnigen, schwach gelben Substanz. Der Röhreninhalt nach dieser Zeit im Vakuum eingedampft bestand fast ausschliesslich aus unverändertem Ausgangsmaterial, mit geringen Mengen eines fremden Körpers untermischt. Der in der Röhre ausgeschiedene Körper bildete aus Alkohol umkrystallisiert schwach gelbliche Prismen, die bei 234/5° schmolzen (unter Zersetzung); die gelbe Lösung dieser Substanz in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Kaliumdichromat blauviolett, die alkoholische durch Eisenchlorid rot. Zu einer Verbrennung reichte die Menge nicht aus. Die erwähnten Reaktionen könnten als für die Malonsäureanilid- und damit Azoformel sprechend angesehen werden, lassen aber einen sicheren Schluss nicht zu.

Die mit dem Anilinazoacet- und —benzoylessigester angestellten Reaktionen, die auf die Gewinnung beweiskräftiger Derivate hinzielten, gaben unter diesen Umständen keinen sicheren Aufschluss über die Konstitution der Kupplungsprodukte. Insbesondere konnte auf die Azogruppierung — von

[1]) Nach Goldschmidts Versuchen mit Brenztraubenaldehydrazon und den sogenannten o Oxyazokörpern.

der Einwirkung von Phenylcyanat abgesehen — nur aus Reaktionen geschlossen werden, welche gegen die Hydrazonformel sprachen.

Es musste daher versucht werden, durch Gewinnung von Isomeren, deren Konstitution durch ihre Synthese sicher gestellt ist, die Frage zu lösen.

Ein geeigneter Weg schien über die Hydrazo- und Azokörper zu führen: durch nascierenden Wasserstoff wird der Anilinazobenzoylessigester zur Hydrazoverbindung reduziert und diese durch ein Oxydationsmittel, wie Quecksilberoxyd, zum Azokörper oxydiert. Ist dieser Körper identisch mit dem Ausgangsmaterial, so ist dieses selbst ein zweifelloser Azokörper.

Bei Anwendung saurer Reduktionsmittel erhielt ich sogleich das durch seine bekannten Reaktionen feststellbare Anilin. Bei alkalischen Reduktionsmitteln blieb der Wasserstoff unwirksam, wie die Versuchsbedingungen auch nach Temperatur, Dauer, Art des angewandten Reduktionsmittels, modifiziert wurden; die einzige Veränderung war eine schnellere oder langsamere Verseifung des Esters.

Noch lag der Gedanke nahe, durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf α Chloracetessigester unter geeigneten Bedingungen zum Hydrazokörper zu gelangen. Nach einer Arbeit von Bender [1]) ist aber das Reaktionsprodukt von Phenylhydrazin und Chloracetessigester identisch mit dem von Nef durch Oxydation von »Phenyl-β hydrazocrotonsäureester« dargestellten »Phenyl-β azocrotonsäureester« [2]), dessen Konstitution wohl noch nicht ganz einwandsfrei bestimmt ist.

Unter diesen Umständen brachten auch die erwähnten Versuche keine sichere Aufklärung über die Konstitution dieser »fettaromatischen Azoverbindungen«. Die meisten Gründe sprechen für die Azoformel, ohne indessen die Hydrazon-

[1]) Ber. **20**, 2747 [1887].
[2]) Annalen **266**, 64 und 70.

formel ganz auszuschliessen. Denkbar wäre auch Tautomerie; dafür könnten die sich widersprechenden Resultate, einerseits der Mangel der Bülowschen und Osazonreaktion und das Acetylierungsprodukt andererseits, angezogen werden.

Die Bezeichnung dieser Körper als Azoverbindungen empfahl sich durch ihre Einfachheit. Ebenso habe ich mich in der vorliegenden Arbeit an die — wenn auch nicht die Konstitution genau wiedergebende, doch — sich durch Uebersichtlichkeit auszeichnende Bülowsche Nomenklatur der Azoverbindungen gehalten.

Als Azoverbindungen sind selbstverständlich anzusprechen, die im Verlauf der Arbeit erhaltenen Anilinazodibenzoyl- und —p nitrobenzoylbenzoylessigester. Durch Einwirkung wässeriger verdünnter Alkalien werden daraus dieselben Anilinazobenzoylbezw. -p nitrobenzoylessigester gewonnen, wie durch die direkte Synthese aus Diazobenzol und dem betreffenden Ester.

Einwandsfrei ist auch die Konstitution der Kupplungsprodukte von o Diazobenzoësäure mit dem gewöhnlichen und dem am Kohlenstoff acetylierten Malonsäureester: Diese Körper zeigen deutlich die Bülowsche Reaktion und das Einwirkungsprodukt von Diazobenzol auf Malonsäureester ist schon längst als Hydrazon charakterisiert.

Versuche, von den Anilinazoacylessigestern stereoisomere Körper darzustellen, waren erfolglos. Vom Anilinazoacetessigester hat Kjellin[1]) gezeigt, dass dessen Schmelzpunkt zwischen 43 und 84° liegen kann; wirklich Isomere zu isolieren aber gelang ihm nicht. Hingegen gelangte ich bei den Einwirkungsprodukten von o Diazobenzoësäure auf Malonester und Acetylmalonsäureester zu zwei stereoisomeren Hydrazonen, die sich durch Schmelzpunkt und zum Teil auch chemisches Verhalten scharf unterscheiden.

Bei dem Versuche, das Natriumsalz des Anilinazoacet- und —benzoylessigesters zu gewinnen, fand ich die auffallende

[1]) Ber. **30**, 1965 [1897].

Thatsache, dass diese Ester in absolutem Aether durch Natriumäthylat verseift werden.

Wird eine Lösung des Anilinazobenzoylessigesters in über Natrium getrocknetem Aether mit der genau berechneten Menge sechsprozentiger Natriumäthylatlösung versetzt, so findet eine vorübergehende gelbe Ausscheidung statt; allmählich gesteht die Flüssigkeit zu einer gelb gefärbten Gelatine, die durch Eiskühlung und Reiben zu einem Krystallbrei erstarrt; dieser unter allen Vorsichtsmassregeln abgesaugt und getrocknet, bildet eine harte, gelbe, aus feinen Nädelchen bestehende Masse. In Wasser ist der Körper mit ganz neutraler Reaktion löslich und aus dieser Lösung wird durch Essigsäure oder Einleiten von Kohlensäure die Anilinazobenzoylessigsäure abgeschieden.

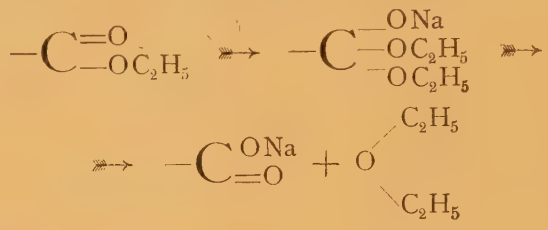
Dass die Verseifung schon in der alkoholisch-ätherischen Lösung und nicht erst beim Lösen in Wasser stattfand, lässt sich zeigen, indem man kleine Mengen des Körpers direkt aus dem Aether in verdünnte Essigsäure einträgt; es findet sogleich die Ausscheidung der Säure statt, während der Ester in alkalischer Lösung ungleich langsamer verseift wird, so dass noch geraume Zeit lang beim Versetzen mit Säuren ein Gemisch von Säure und Ester ausfällt. Eine Lösung des Esters in der berechneten Natronlauge reagiert infolgedessen auch noch längere Zeit alkalisch, während einige Stückchen des fraglichen Körpers auf feuchtes Curcumapapier gebracht, von Anfang an neutral reagieren.

Aehnliche Beobachtungen konnte ich in der Litteratur nicht finden; Buchner und Lingg[1]) gaben bei der Verseifung des Isophenylessigesters mit Natriumäthylat wenigstens eine geringe Menge Wasser zu, während bei meinen Versuchen alle Feuchtigkeit peinlich ferngehalten wurde.

Dieckmann beobachtete bei der Behandlung von α Alkylacetessigestern mit Natriumäthylat Esterspaltung[2]).

[1]) Ber. **31**, 403 [1898].
[2]) Ber. **33**, 2670 [1900].

Will man sich ein Bild des Vorgangs machen, so lässt sich denken, dass sich das Natriumäthylatmolekül zunächst an das doppelt gebundene Sauerstoffatom der Carboxylgruppe anlagert und dass sich dann Aether abspaltet:



Vielleicht lässt sich dieses Verfahren auch in anderen Fällen dazu verwenden, aus Estern direkt die häufig schwer zugänglichen Natriumsalze zu gewinnen; es ist in diesem Falle der beste Weg zur Darstellung des anilinazobenzoylessigsauren Natriums, da sonst immer schwer krystallisierende Gelatinen erhalten werden.

Auffallend ist fernerhin das Verhalten von Essigsäureanhydrid und Chlorzink gegenüber Anilinazoacetessigester; je nachdem man das — im übrigen in gleichen Mengen angewandte und gleich behandelte — Gemisch dieser Körper schnell oder langsam erhalten lässt, erhält man ganz verschiedene Körper: im ersten Falle das Acetylglyoxalsäureester-α(acetylphenylhydrazon) — Fp. 119—120° —, bei langsamem Erkalten aber weisse, seidenglänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 159/60°, die kein Halogen oder Zink enthalten; wie eine Reihe von Verbrennungen ergab, haben sie die Zusammensetzung $C_{28}H_{28}N_3O_8$; ihre Konstitution konnte bis jetzt nicht aufgeklärt werden und ist auch für diese Arbeit nicht von Belang.

Experimenteller Teil.

I. Diacetessigester und Diazobenzol.

Hergestellt wurde der Diacetessigester nach Claisens Vorschrift[1]). Zur Kupplung wurden 10 g des Esters in Alkohol gelöst und mit der frisch diazotierten Lösung von 2,7 g Anilin nach der Kjellinschen Methode[2]) unter Eiskühlung und Rühren versetzt.

Es erfolgte die Ausscheidung eines gelbbraunen Oeles, das in der Kälte allmählich zu gelben Prismen erstarrte, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 75/80° schmolzen. Löslichkeit und Verbrennung stimmen auf den schon längst aus Diazobenzol und Acetessigester dargestellten Anilinazoacetessigester:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH \,.\, N{=}N \,.\, C_6H_5 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array}$$

der durch Abspaltung der einen Acetylgruppe aus dem Di-

[1]) Annalen **277**, 171 [1893].

[2]) 1 g Anilin erfordert zur Kupplung 2,6 ccm 38prozentige Salzsäure, 3,7 ccm 20prozentige Natriumnitritlösung, 2,5 g Natriumacetat (krystallisiert). Verwendet man andere Amine als Anilin, so berechnet man zweckmässig die entsprechenden Mengen Anilin und multipliziert damit obige Zahlen; z. B. ist 1 g Toluidin = 0,87 g Anilin.

acetessigester entstanden ist. Bülowsche und Eisenchloridreaktion sind nicht vorhanden.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3N_2$ 61,5 % C, 6 % H (M.G. 234)
gefunden in 0,2065 g Substanz 0,4631 g CO_2 = 61,3 % C
und 0,1080 g H_2O = 5,9 % H.

Behandlung des Anilinazoacetessigesters mit Essigsäureanhydrid.

Kocht man Anilinazoacetessigester geraume Zeit mit Essigsäureanhydrid, so findet keine Einwirkung statt.

Setzt man indessen zu der durch Erwärmen bereiteten Lösung von 2 g Ester in 5 g Anhydrid 1—2 g wasserfreies Chlorzink zu und lässt dann etwa eine halbe Minute mässig kochen, so wird die klar gelbe Lösung undurchsichtig braun. Man kühlt die heisse Flüssigkeit durch rasches Einstellen in kaltes Wasser ab, schüttelt kräftig mit Wasser durch und giesst die entstehende klebrige Aufschwemmung in kaltes Wasser ein; es scheidet sich dann ein mit braunem Harz überzogener Körper aus, der aus Alkohol umkrystalliert durchsichtige gelbe, dem Ausgangsmaterial sehr ähnliche Tafeln vom Schmelzpunkt 119/20° bildet; bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol gehen diese häufig grossen Tafeln in dünne, bei derselben Temperatur schmelzende, fast farblose Prismen, die nur mehr einen schwachen Stich ins Gelbliche zeigen, über.

Wasserfreies Natriumacetat als Kondensationsmittel statt Chlorzink verwendet, veranlasst keine Acetylierung, wohl aber der Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu der erkalteten Lösung des Esters in Essigsäureanhydrid eine teilweise.

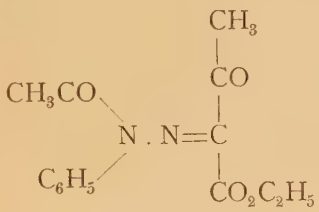
0,1583 g gaben 0,3535 g CO_2 = 60,9 % C, 0,083 g H_2O = 5,9 % H
0,2534 g 23,1 ccm N = 10,3 % N (736 mm, 16°)
0,2146 g 19,5 ccm N = 10,2 % N (736 mm, 16°).

Daraus berechnet sich $C_{14}H_{16}O_4N_2$ (theoretisch 60,8 % C, 5,8 % H, 10,1 % N).

Es ist also eine Acetylgruppe eingetreten. Das Acetylierungsprodukt ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer in Aether und Ligroïn; die schwach gelb gefärbte Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch Kaliumdichromat erst intensiv gelb, dann braun; durch Kalilauge wird unter Abspaltung der Acetylgruppe der Anilinazoacetessigester wieder erhalten.

Einige Gramm der Substanz wurden in Alkohol gelöst, mit etwas Zinkstaub und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und nach einigem Stehen unter zeitweiligem Schütteln schwach erwärmt. Die vom Zink abfiltrierte Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, der Alkohol auf dem Wasserbad verjagt, von event. Ausgeschiedenem abfiltriert und mit Aether extrahiert. Der Verdunstungsrückstand bestand aus farblosen kleinen Krystallblättchen, in Wasser leicht löslich und in diesem beim Erhitzen zu Kugeln schmelzend, die durch den Schmelzpunkt 112/3°, Krystallform und Tafelsche Reaktion als Acetanilid sich erwiesen.

Das Acetylierungsprodukt ist also wohl zu betrachten als Acetylglyoxylsäureäthylester-α(acetylphenylhydrazon):



II. Propionylacetessigester und Diazobenzol.

Bei dem Versuch, den Ester nach der von Claisen für den Benzoylacetessigester empfohlenen Methode zu gewinnen, bleibt das Natriumsalz in Lösung und kann daraus auch durch sehr starken Aetherzusatz nicht abgeschieden werden. Infolgedessen musste zur Isolierung des Esters zu einem äusserst umständlichen Verfahren gegriffen werden: die Flüssigkeit

wurde im Vakuum stark eingeengt, durch Durchschütteln mit verdünnter Essigsäure der Ester aus seinem Natriumsalz in Freiheit gesetzt und mit Aether aufgenommen; dieser Lösung wurde er durch öfteres Durchschütteln mit gekühlter Sodalösung entzogen und aus dieser Flüssigkeit durch Ansäuern mit Essigsäure unter Eiskühlung als Oel wieder ausgefällt. Nach Aufnehmen desselben mit Aether, Trocknen dieser Lösung mit Chlorcalcium und Abdestillieren des Aethers hinterblieb ein schwach gelbliches Oel in nur 15 % Ausbeute. Ausser den schon im theoretischen Teil erwähnten Nebenreaktionen mag auch die leichte Zersetzlichkeit des Esters Schuld an der geringen Ausbeute tragen; der ihm nah verwandte Diacetessigester z. B. ist sehr empfindlich gegen alkoholisches Natriumäthylat und Sodalösung[1]), beide finden aber bei obiger Darstellungsweise ausgedehnte Verwendung.

Bessere Ausbeuten gab die Anwendung festen aufgeschlemmten Natracetessigesters und einer rein ätherischen Lösung: Zu 3,5 g in absoluten Aether drahtförmig eingepressten Natriums werden durch den Rückflusskühler hindurch allmählich 20 g Acetessigester zugegeben und schliesslich bis zum völligen Verschwinden des metallischen Natriums auf dem Wasserbad erwärmt. Diese Suspension wird in kleinen Portionen unter stetem Rühren in eine Lösung von 14,2 g Propionylchlorid in 50 ccm Aether eingetragen, wobei vor jedem neuen Zusatze der alte völlig verschwunden sein muss; man bewirkt dies durch Zerdrücken der eingetragenen Natriumacetessigesterstückchen, Rühren und Umschwenken. Nach einigen Zusätzen trübt sich die Lösung und scheidet durch beigemengten Natriumpropionylacetessigester gelb angefärbtes Chlornatrium aus. Ist aller Ester im Verlauf von etwa einer Stunde eingetragen, so rührt man einige Zeit bei Zimmertemperatur und erwärmt das Ganze noch einige Minuten auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten schüttelt man die mit dem Niederschlag in einen Scheidetrichter ge-

[1]) Annalen **226**, 215 [1884].

brachte ätherische Lösung mit sehr verdünnter Essigsäure kräftig durch; das Chlornatrium wird so gelöst und aus dem Natriumsalz des Esters der Propionylacetessigester freigemacht, der in den Aether geht. Die durch Stehenlassen über Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdestillieren des Aethers ein gelbes Oel, das in der Hauptsache aus einem Gemenge von Acetessigester und Propionylacetessigester besteht. Wird es mit einer schwach sauern konzentrierten Kupferacetatlösung ab und zu durchgeschüttelt und auf Eis gestellt, so erstarrt es im Verlauf von zwei Stunden allmählich zu einem dunkellila gefärbten Krystallkuchen, der ausser dem Kupfersalz des Propionylacetessigesters auch noch beträchtliche Mengen der grünen Kupferverbindung des Acetessigesters enthält; denn entgegen der Angabe von James[1]) erweist schon ein Reagensrohrversuch, dass Acetessigester auch mit einer schwach sauern Kupferacetatlösung geschüttelt ein Kupfersalz giebt. Die Anwendung von Kupferacetat zur Trennung der beiden Ester ist also nicht angängig. Es musste vielmehr auf das sehr schnelles und peinliches Arbeiten erfordernde Sodaverfahren zurückgegriffen werden. Das Oel wird mit einer eiskalten, etwa zwanzigprozentigen Lösung von zweieinhalb Molekülen Soda auf ein Molekül Acetessigester kräftig geschüttelt, das nicht Gelöste rasch mit Aether extrahiert und die Sodalösung unter Eiskühlung alsbald mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion angesäuert; einen Ueberschuss von Säure neutralisiert man mit Natriumbicarbonat und nimmt den ausgefallenen Ester mit Aether auf. Die ätherische Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether abdestilliert und das hinterbleibende gelbliche Oel durch Stehenlassen im Vakuum noch von den letzten Spuren des Aethers befreit. Auf diese Weise gereinigt, destilliert der Ester unter einem Druck von 12 mm bei 105/7° als farblose ölartige Flüssigkeit von acetessigester-ähnlichem Geruch; mit Eisenchlorid giebt er in alkoholischer Lösung, wie der

[1]) Annalen **226**, 211 [1884].

Benzoylacetessigester, eine ins bräunliche spielende Rotfärbung; Ausbeute 30 %.

0,1777 g gaben 0,376 g CO_2 und 0,119 g H_2O = 57,8 % C, 7,5 % H

berechnet für $C_9H_{14}O_4$ C = 58,0 %, H = 7,5 %.

Die Kupplung

(15 g Propionylacetessigester in Alkohol 7,5 g Anilin nach Kjellin.) Es scheidet sich ein feinkrystallinischer gelber Körper aus, der, sogleich abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert, grosse gelbe durchsichtige Tafeln vom Schmelzpunkt 81° bildete und die Bülowsche Reaktion nicht zeigte.

I. 0,1425 g Subst.: 0,324 g CO_2 und 0,0718 g H_2O = 61,6 % C; 5,6 % H;

II. 0,1769 g „ 0,397 g CO_2 „ 0,0985 g H_2O = 61,2 % C; 5,9 % H;

III. 0,1661 g „ 0,3765 g CO_2 und 0,0898 g H_2O = 61,7 % C; 6,0 % H;

VI. 0,1737 g „ 19 ccm N (735 mm 21°) = 12 % N;

berechnet für $C_{12}H_{14}O_3N_2$ (M.G. 234) 61,5 % C; 6 % H; 12 % N.

Bei dieser Kombination ist also unter Abspaltung der Propionylgruppe wie beim Diacetessigester Anilinazoacetessigester entstanden.

III. Acetmalonsäureester und o Diazobenzoësäure.

Der Acetmalonsäureester wurde hergestellt nach dem zweiten beim Propionylacetessigester angegebenen Verfahren aus 20 g Malonsäureester, 3 g Natrium in Drahtform, 10 g Acetylchlorid in Aether. Das durch Abdunsten des Aethers erhaltene Gemisch der verschiedenen Ester wird mehrfach mit Sodalösung übergossen und von dem ungelöst Gebliebenen dekantiert; die Sodalösung wird — wenn trüb — durch Durchschütteln mit etwas Aether geklärt und mit verdünnter Schwefelsäure der Ester ausgefällt; durch Ausäthern, Trocknen und Abdestillieren des Aethers wird er rein gewonnen. Ausbeute statt 25 g 17 g = 68 %.

5 g Acetylmalonsäureester, 3,7 g Anthranilsäure (= 2,3 g Anilin). Beim Versetzen der Lösung mit Eisstückchen schied sich ein gelber kleinkrystalliner Körper aus; aus Alkohol umkrystallisiert bildete er feine gelbe Prismen, die bei 135° schmolzen, in Alkohol, Eisessig, Chloroform leicht, in Aether schwer und in Ligroïn und Petroläther sich gar nicht lösten; seine gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Kaliumdichromatzusatz schön violett (Bülowsche Reaktion).

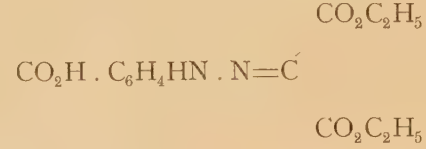
0,1839 g Subst. gaben 0,370 g CO_2 = 54,8 % C;
0,0934 g H_2O = 5,1 % H
0,1774 g „ „ 0,3576 g CO_2 = 54,9 % C;
0,0871 g H_2O = 5,4 % H
0,162 g „ „ 0,3247 g CO_2 = 54,6 % C;
0,0778 g H_2O = 5,3 % H
0,2227 g „ „ 19,4 ccm N (735 mm, 26°) = 9,3 % N
berechnet für $C_{14}H_{16}O_6N_2$: C = 54,5 %, H = 5,2 %, N = 9,1 %.

Bei der Kupplung ist demnach die Acetylgruppe abgespalten worden.

Zu einem Körper von gleicher Zusammensetzung aber zum Teil verschiedenem Verhalten führt die Kombination von o Diazobenzoësäure mit Malonsäureester (10 g Malonsäureester und 8 g Anthranilsäure = 6 g Anilin); er bildet bei einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol feine gelbe Nadeln, die bei mehrfachem Umlösen übergehen in feine, gelbe, durchsichtige, zu Büscheln vereinigte Blättchen. Die Substanz ist löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Chloroform, gar nicht in Aether und Ligroïn und schmilzt bei 233° unter Zersetzung; bei derselben Temperatur zersetzt sich auch die gelbe Schmelze des Kupplungsprodukts von o Diazobenzoësäure mit Acetylmalonsäureester.

0,1372 g Substanz gaben 0,273 g CO_2 = 54,3 % C,
0,0608 g H_2O = 4,9 % H;
aus 0,2164 g Substanz 17,6 ccm N (738 mm, 25°) = 8,8 % N
berechnet für $C_{14}H_{16}O_6N_2$: C = 54,5 %, H = 5,2 %, N = 9,1 %.

Der Körper zeigt die Bülowsche Reaktion und ist mit dem vorhergehenden Kupplungsprodukte isomer; beide sind als stereoisomere Hydrazone aufzufassen und zwar als Mesoxalsäureäthylesterphenylhydrazin-2-carbonsäure



IV. Einwirkung von Diazoverbindungen auf Benzoylacetessigester.

Zur Darstellung von Benzoylacetessigester empfiehlt sich die Methode von Claisen mit der Modifikation, dass die auf 100 g Acetessigester zur Verwendung kommenden 108 g Benzoylchlorid mit dem doppelten Volumen Aether verdünnt werden; dadurch wird das alsbaldige Ausfallen des Natriumsalzes des Benzoylacetessigesters bewirkt.

Welches Amin zur Kupplung verwendet wurde, ob Anilin, o Toluidin, p Nitranilin, Benzidin, Anthranil- oder Sulfanilsäure: immer wurde aus dem Benzoylacetessigester die Acetylgruppe abgespalten; die Kupplungsprodukte waren identisch mit den aus den entsprechenden Diazoverbindungen und Benzoylessigester gewonnenen, was durch eigene Versuche und Vergleichung mit den diesbezüglichen Angaben Stierlins[1]) festgestellt wurde. Keines der primären Kupplungsprodukte zeigte die Bülowsche Reaktion; alle waren leicht löslich in Alkalien.

Benzoylacetessigester und Diazobenzol.

80 g Ester, 8 g Anilin nach Kjellin. Die Lösung färbt sich orange und scheidet — event. nach Wasserzusatz — ein

[1]) Ber. 21, 2120 [1888].

dunkel-violettbraunes Oel aus, das — durch Ausäthern, Trocknen und Abdunsten des Aethers isoliert — an kühlem Orte aufbewahrt, allmählich zu Krystallen, die mit einem braunen Oele überzogen sind, erstarrt. Werden diese aus Alkohol unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert, so erhält man gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 65°, oder dichroïtische Tafeln, oder oktaëderähnliche braune Krystalle; die beiden letzteren Modifikationen schmelzen bei 65/7°. Alle drei Formen sind, wie von Herrn Dr Plieninger gütig ausgeführte Messungen ergaben, monoklin und durch chemisches und physikalisches Verhalten im übrigen nicht unterschieden.

Der Körper ist identisch mit dem von Stierlin (l c.) und Bamberger [1]) aus Diazobenzolchlorid und Natriumbenzoylessigester erhaltenen »Benzolazobenzoylessigester« (»Benzoylglyoxalsäureester-α phenylhydrazon«). Die Angabe Bambergers, dass die Verbindung die Bülowsche Reaktion zeige, ist nicht zutreffend; die orangegelbe Farbe der Lösung des Körpers in konz. Schwefelsäure geht durch Kaliumdichromat- oder Eisenchloridzusatz nur in ein unreines Rotbraun über; ebensowenig tritt bei Behandlung mit Amylnitrit oder nascierender salpetriger Säure eine rote oder violette Färbung ein. Trotzdem er — bei vorsichtigem Verfahren während geraumer Zeit ohne wesentliche Verseifung — in Alkalien löslich ist und daraus unverändert wieder abgeschieden werden kann, giebt er keine Eisenchloridreaktion.

Aus 0,128 g Substanz 11,5 ccm N (733 mm, 25°) 9,6% N

berechnet für $C_{17}H_{16}O_3N_2$: 9,4% N.

Versuche zur Darstellung von Isomeren blieben ohne Erfolg.

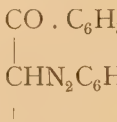
Zur Darstellung des Anilinazobenzoylessigesters verwendet man zweckmässig den freien Benzoylessigester; wird er nach der Kjellinschen Methode mit der berechneten Menge Diazobenzol zusammengebracht, so scheidet sich alsbald das Kombinationsprodukt feinkrystallinisch ab.

[2]) Bamberger, Ber. **25**, 3550 [1892].

Anilinazobenzoylessigsäureamid.

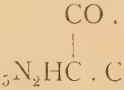
Der Anilinazobenzoylessigester — event. auch das noch nicht zur Krystallisation gebrachte ölige Kupplungsprodukt — wird in warmem Alkohol gelöst, unter Kühlung Ammoniak eingeleitet und Wasser bis zur beginnenden Trübung zugegeben; es scheiden sich kleine gelbe Krystalle ab, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert je nach Schnelligkeit der Abkühlung und Konzentration gelbe glänzende Nädelchen oder Blättchen bilden; sie schmelzen bei 163/5°, sind löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, in Kalilauge und etwas auch in Salzsäure, und zwar ohne Verseifung. Die rotgelbe Farbe der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Kaliumdichromatlösung undurchsichtig braun.

Nach Synthese und Verbrennung kommt ihm folgende Formel zu:



Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2N_3$ (M.G. 267): 67,4% C, 4,9% H, 15,7% N
0,198 g Substanz gaben 0,4925 g CO_2 — 67,8% C,
0,0893 g H_2O — 5,05% H
0,2635 g „ „ 0,6505 g CO_2 — 67,5% C,
0,1195 g H_2O — 5,1 % H
aus 0,132 g Substanz 18,7 ccm N (720 mm, 13°) — 15,8 % N
„ 0,073 g „ 10,4 ccm N (724 mm, 18°) — 15,6 % N
„ 0,1855 g „ 26,6 ccm N (722 mm, 18°) — 15,7 % N

Anilinazobenzoylessigsäure



(Fp. 142°) ist dargestellt von Bamberger und Calman[1]) und Stierlin[2]) durch Verseifung des Anilinazobenzoylessigesters.

[1]) Ber. **18**, 2563 [1885].
[2]) Ber. **21**, 2120 [1888].

Die Säure ist kaum löslich in Wasser, leicht in wässeriger Natronlauge und zwar in der zur Sättigung der Carboxylgruppe hinreichenden Menge mit hellgelber, im Ueberschuss mit rotgelber Farbe.

Bei der Titration der Säure mit Phenolphtaleïn als Indikator erforderten

0,103 g: 0,0252 g KOH = 14,52 % K
0,1249 g: 0,0304 g KOH = 14,4 % K

in dem normalen Kaliumsalz

$C_{15}H_{11}O_3N_2K$ sind 12,74 % K.

Dass fast 2 % Kalium über den Bedarf der Carboxylgruppe gebraucht wurden, ist bei einem Körper mit saurem Wasserstoffatom natürlich [1]).

Die hellgelbe Lösung der Säure in konz. Schwefelsäure wird durch Oxydationsmittel erst rotbraun, dann wieder heller. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung der Säure eine durch die Carboxylgruppe bedingte Rotfärbung.

Das Ammoniumsalz wird erhalten durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit gasförmigem Ammoniak und Eindampfen im Vakuum; es bildet gelbe, in Büscheln zusammengeballte Nadeln, die bei 190/5° unter Zersetzung schmelzen. Sucht man nach den gewöhnlichen Methoden das Natriumsalz zu gewinnen, so entstehen immer gelatinöse Massen; hingegen erhält man das Natriumsalz krystallinisch durch Verseifung mit Natriumäthylat in absolut ätherischer Lösung [2]). Wird in die — neutral reagierende — wässerige Lösung desselben Kohlensäure eingeleitet, so findet Abscheidung der freien Säure statt, nicht aber, wenn der Lösung noch etwas Natriumbicarbonat zugesetzt wird; beide Beobachtungen lassen sich durch elektrochemische Anschauungen erklären.

Beim Versetzen einer warmen alkoholischen Lösung der Säure mit Phenylhydrazin bildet sich das von Stierlin schon

[1]) Vergl. Knorr Annalen **293**, 81, Anm.
[2]) Vergl. theoretischer Teil, Absch. III, S. 28.

dargestellte rote 4-Anilinazo-1.3-diphenylpyrazolon. Beim Arbeiten in der Eiskälte und in verdünnter Lösung scheidet sich das voluminöse, schwach gelbliche, bei 236° unter Zersetzung schmelzende Phenylhydrazinsalz der Säure ab.

Die Ketonspaltung des Anilinazobenzoylessigesters ist ausgeführt von Bamberger und Stierlin (l. c.); ersterer nannte den bei 128/9° schmelzenden, in gelben, zu Rosetten angeordneten Blättchen krystallisierenden Körper Phenylazoacetphenon, fasste ihn aber in einer späteren Abhandlung[1]), wie alle Kombinationsprodukte des Benzoylessigesters und deren Derivate, als ein Hydrazon auf.

Der Körper zeigt deutlich die Bülowsche Reaktion und nach der einwandsfreien Feststellung von Japp und Klingemann[2]), dass das »Benzolazoaceton« das Phenylhydrazon des Brenztraubenaldehyds ist, muss auch dem vorliegenden Körper die Hydrazonformel zugeschrieben werden: er ist demnach Phenylglyoxal-β-phenylhydrazon oder das β-Phenylhydrazon des Benzoylformaldehyds[3]):

$$\begin{array}{l} CO \cdot C_6H_5 \\ | \\ HC \quad N \cdot NHC_6H_5 \end{array}$$

Neuerdings hat Bamberger[4]) gezeigt, dass der Körper vom Schmelzpunkt 128° ein Gemisch zweier stereoisomerer Hydrazone ist.

Die Substanz ist in wässerigen Alkalien schon in der Kälte, sehr stark beim Erwärmen, mit rotgelber Farbe löslich. Die alkoholische Lösung zeigt die Eisenchloridreaktion nicht.

Wird dieses Benzoylformaldehydrazon in heissem Eisessig gelöst und mit überschüssigem Phenylhydrazin versetzt, so scheiden sich beim Erkalten gelbe Blättchen aus, die die v. Pechmannsche Osazonreaktion sehr deutlich zeigen und auch

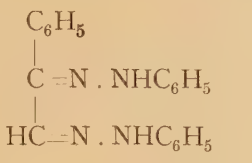
[1]) Ber. **25**, 3550 [1892].

[2]) Annalen **247**, 190 [1888].

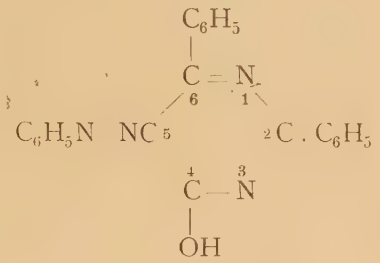
[3]) Das α-Phenylhydrazon ist schon von Pechmann und Müller (Ber. **22**, 2557 [1889]) dargestellt.

[4]) Ber. **34**, 200 [1901].

durch Schmelzpunkt (152°), Löslichkeit und äusseren Habitus sich identisch erwiesen mit dem schon von verschiedenen Seiten [1]) dargestellten Phenylglyoxalosazon (α β Di-[phenylhydrazon] α phenyläthan):



5-Anilinazo-2.6-diphenyl-4-oxy-1.3-diazin

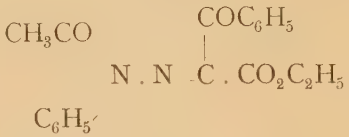


Zur Darstellung dieser ersten Azoverbindung eines Pyrimidins wird 1 g Benzamidinchlorhydrat in Wasser gelöst, 1,5 g Anilinazobenzoylessigester in alkoholischer Lösung und 2 ccm 10-prozentiger wässeriger Natronlauge zugegeben. Während mehrtägigen Stehens krystallisieren gelbe Blättchen aus, der Rest lässt sich durch Essigsäurezusatz abscheiden. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet der Körper lange, goldgelbe, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 138/9°, die sich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, nicht in Wasser lösen. Die rotgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Kaliumdichromatzusatz rotbraun. In Kalilauge löst sich das Oxypyrimidin mit gelber Farbe.

Berechnet für $C_{22}H_{16}ON_4$ 15,9% N,
angewandt 0,0785 g, erhalten 11,1 ccm N (734 mm, 15°) = 16% N.

[1]) Laubmann, Annalen **243**, 247 [1888]; Bender, Ber. **21**, 4996 [1888], v. Pechmann und Müller, Ber. **22**, 2558 [1889].

α Acetylphenylhydrazonbenzoylglyoxalsäureester.



Dieses Acetylierungsprodukt lässt sich ebenso wie das Acetylglyoxalsäureester-α (acetylphenylhydrazon) aus Essigsäureanhydrid und Chlorzink gewinnen, wobei es gleichgiltig ist, ob langsam oder rasch abgekühlt wird.

Zweckmässiger stellt man den Körper dar, indem man zu der — unter Erwärmen dargestellten, wieder erkalteten — Lösung von 2 g Anilinazobenzoylessigester in 6 g Essigsäureanhydrid 4 Tropfen konz. reiner Schwefelsäure giebt, wobei sich die Flüssigkeit erwärmt und bräunt. Beim Eingiessen derselben in kaltes Wasser (langsam und unter stetem Rühren) scheidet sich ein bräunlicher, harziger Körper aus, der aus Alkohol in Form feiner, zu Rosetten zusammengeballter, weisser, seidenglänzender Nädelchen krystallisiert, die in dickerer Schicht einen schwachen Stich ins Gelbliche haben; sie schmelzen bei 151°, sind löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, schwer in Aether, gar nicht in Wasser; in konz. Schwefelsäure löst sich der Körper mit schwach gelblicher Farbe, die durch einige Tropfen Kaliumdichromatlösung keine Veränderung erfährt.

0,1808 g gaben 0,448 g CO_2 67,4% C und 0,084 g H_2O 5,4% H
0,1406 g „ 10,6 ccm N (744 mm, 20°) = 8,4% N.

Berechnet für $C_{19}H_{18}O_4N_2$ (M.G. 338) 67,4% C, 5,3% H, 8,3% N.

Bei längerem Stehen der mit einigen Tropfen Kaliumhydroxyd versetzten alkoholischen Lösung des Esters tritt unter Rotfärbung Abspaltung der Acetylgruppe und Verseifung zu Anilinazobenzoylessigsäure ein.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure entstand wie beim α (Acetylphenylhydrazon)acetylglyoxalsäureester Acetanilid.

Beim Kochen der Lösung des Anilinazobenzoylessigesters in Essigsäureanhydrid mit wasserfreiem Natriumacetat oder ohne Zugabe eines Kondensationsmittels entstand keine Veränderung desselben.

Benzoylacetessigester und o Methyldiazobenzol.

5 g Ester und 2,8 g o Toluidin (= 2,45 g Anilin). Es scheidet sich ein mit einzelnen Krystallen durchsetztes braunes Oel aus, das durch Auflösen in heissem Alkohol übergeht in durchsichtige, gelbrote Prismen mit hübsch blauem Reflex; Schmelzpunkt 86°; sie sind löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, identisch mit dem durch direkte Kupplung von Benzoylessigester mit der Diazoverbindung des o Toluidins erhaltenen Produkt und zeigen die Bülowsche Reaktion nicht.

0,1571 g gab 13 ccm N (740 mm, 21°) = 9,1 % N
berechnet für $C_{18}H_{18}O_3N_2$ 9 % N.

Der Körper ist also o Toluidinazobenzoylessigester:

$$CH_3C_6H_4N_2HC(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$$

p Nitranilinazobenzoylessigester.

$$NO_2C_6H_4N_2HC(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$$

ist von Stierlin [1]) aus p Nitrodiazobenzolchlorid und Natriumbenzoylessigester schon dargestellt und beschrieben worden; denselben Körper erhielt ich auch durch Einwirkung dieser Diazoverbindung auf Benzoylacetessigester, wie immer unter Abspaltung der Acetylgruppe (5 g Ester und 3 g p Nitranilin = 2,45 g Anilin). Die anfänglich rote Ausscheidung wurde nach kurzer Zeit gelb und bildete aus Alkohol umkrystalliert leichte gelbe Blättchen

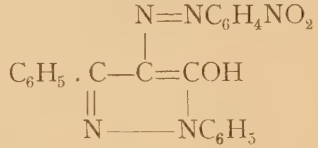
[1]) Ber. **21**, 2124 [1888].

vom Schmelzpunkt 114°, die weder die Bülowsche noch die Eisenchloridreaktion zeigten.

Aus 0,1069 g 12 ccm N (731 mm, 19°) = 12,3% N;
berechnet für $C_{17}H_{17}O_5N_3$ N = 12,3%.

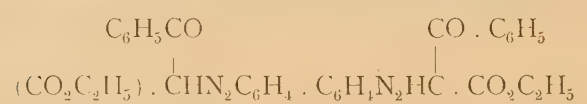
In Natronlauge und heisser Soda löst sich der Körper mit rotvioletter Farbe.

Durch Kochen mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung entstand das in blauroten, glänzenden Blättchen krystallisierende 4-p Nitranilinazo-1.3-diphenylpyrazolon, Schmelzpunkt 208°,



leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform.

Benzoylessigester azo benzidin azo benzoylessigester.



entsteht bei der Kupplung eines Moleküls in die Disdiazoverbindung übergeführten Benzidins (5 g) mit 2 Molekülen Benzoylacetessigester (13 g) unter Abspaltung der Acetylgruppe. Das aus der alkoholischen Lösung ausgeschiedene gelbe Krystallpulver ist leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer — und zwar in Wärme und Kälte ziemlich gleich — in Alkohol, kaum in Aether, ganz unlöslich in Wasser. Aus Eisessig umkrystallisiert bildet die Substanz lebhaft rote, dem Rohprodukte äusserlich ganz unähnliche, derbe Prismen, die sich aber chemisch und im übrigen auch physikalisch wie jenes verhalten. Beide Modifikationen schmelzen bei 187°, bei 180° beginnt auch die gelbe sich rot zu färben; beide sind löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die durch Kaliumdichromat in Gelb umschlägt; gelbe und rote Krystalle

sind in denselben Lösungsmitteln, wenn auch nicht in gleichem Masse, löslich; die alkoholische Lösung beider zeigt keine Eisenchloridreaktion.

Berechnet für $C_{34}H_{32}O_6N_4$ (M. G. 592) C = 68,8 %, H = 5,4 %, N = 9,4 %.

0,110 g Subst. gaben 0,2764 g CO_2 = 68,6 % C, 0,0516 g H_2O = 5,2 % H

0,0754 g „ „ 0,1905 g CO_2 = 68,9 % C, 0,0382 g H_2O = 5,6 % H

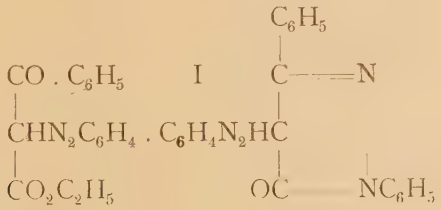
0,080 g „ „ 7 ccm N (731 mm, 23°) = 9,5 % N.

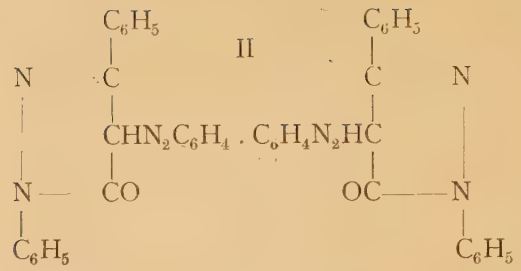
Der Versuch, in essigsaurer Lösung mit einem Molekül Disdiazodiphenyl nur ein Molekül Benzoylacetessigester zu kuppeln, führte zu keinem brauchbaren Resultate.

Kondensation des Benzoylessigesterazobenzidinazobenzoylessigesters mit Phenylhydrazin.

Ein Molekül des roten oder gelben Esters mit 2 Molekülen Phenylhydrazin in siedend heissem Eisessig zusammengebracht, gaben beim Erkalten eine Ausscheidung kleiner Krystalle von stumpfem, blaustichigem Rot, die in allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich waren, am leichtesten in Eisessig und Chloroform und zwar mit rotgelber Farbe; der Schmelzpunkt liegt bei 215°.

Die Synthese lässt zwei Möglichkeiten zu: dass das Phenylhydrazin sich 1) nur mit einem oder 2) mit beiden Ketosäureestern im Molekül kondensiert hat, dass also ein Benzoylessigesterazobenzidinazodiphenylpyrazolon (I) oder ein Diphenylpyrazolonazobenzidinazodiphenylpyrazolon (II) entstanden ist:





In I $C_{38}H_{30}O_4N_6$ (M.G. 634) 71,9 % C, 4,4 % H;
„ II $C_{12}H_{30}O_2N_8$ (M.G. 680) 74,3 % C, 4,7 % H.

Die Verbrennung entscheidet zu Gunsten von Formel I:

angewandt 0,1384 g;
gefunden 0,3628 g CO_2 = 71,5 % C; 0,0616 g H_2O = 4,9 % H.

Benzoylacetessigester und o Diazobenzoësäure.

(11,7 g Ester, 6,5 g Anthranilsäure = 5 g Anilin.) Aus der gelben alkoholischen Lösung scheiden sich nach einiger Zeit hellgelbe Nadeln aus, die in Alkohol und Benzol leicht, in Aether und Wasser schwer löslich sind und bei 145/7° schmelzen. Mit Basen bildet der Körper Salze: das Ammoniumsalz krystallisiert in gelben Blättchen, das Natrium- und Silbersalz in gelben haarfeinen Nadeln, während das Baryumsalz ein staubfeines Pulver bildet. Kaliumdichromatzusatz färbt die gelbe Lösung des Esters in konz. Schwefelsäure braunrot.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

I 0,1669 g gaben 0,367 g CO_2 und 0,0782 g H_2O
= 59,9 % C; 5,2 % H;
II 0,0893 g „ 0,1971 g CO_2 und 0,042 g H_2O
= 60,1 % C; 5,2 % H;
III 0,2091 g „ 15,4 ccm N (733 mm, 18°)
= 8,2 % N
IV 0,1044 g „ 7,8 ccm N (737 mm, 23°)
= 8,1 % N

berechnet für $C_{18}H_{16}O_5N_2 + H_2O$: 60,3 % C; 5,1 % H; 7,9 % N.

Die verschiedene Male versuchte Wasserbestimmung gab nie genau stimmende Resultate, weil der Körper im Trockenschrank bei längerem Erwärmen schon unterhalb 100° sublimiert. Leicht aber gelingt die Entwässerung, wenn die noch feuchte Substanz in den Vakuumexsikkator gebracht und einige Tage darin über konz. Schwefelsäure gehalten wird; ungleich schwieriger ist die Wasserentziehung bei der schon lufttrokkenen Substanz.

Die Verbrennung der im Vakuum entwässerten Substanz ergab folgendes Resultat:

0,1624 g Subst. gaben 0,3743 g CO_2 = 63,1 % C
und 0,074 g H_2O = 4,9 % H,
0,0904 g „ „ 6,9 ccm N (733 mm, 24°) = 8,3 % N,
berechnet für $C_{18}H_{16}O_5N_2$: 63,5 % C, 4,7 % H, 8,2 % N.

Die Substanz ist also Anthranilsäureazobenzoylessigester:

$$CO_2HC_6H_4N_2HC(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$$

Die entwässerte Substanz behält ihr krystallinisches Gefüge, die Krystalle verlieren aber ihren Glanz; Schmelzpunkt, Löslichkeit, Verhalten gegenüber Kaliumdichromat in konz. schwefelsaurer Lösung sind die gleichen, wie die der wasserhaltigen Substanz, in welche sie auch beim Umkrystallisieren aus 96-prozentigem Alkohol übergeht.

Anthranilsäureazobenzoylessigsäure.

$$CO_2H \cdot C_6H_4N_2HC(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$$

Der Ester wird in heisser verdünnter Natronlauge gelöst, einige Zeit gekocht und unter guter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der ausgefallene, sehr voluminöse Körper schmilzt aus Alkohol umkrystallisiert bei 220° unter Zersetzung, löst sich in wässeriger Natronlauge und Ammo-

niak, wenig in Aether und Benzol, nicht in Wasser. Kaliumdichromatzusatz färbt die orangegelbe Lösung in konz. Schwefelsäure braun.

Die Alkalisalze der Säure sind ziemlich schwer löslich; das Silbersalz bildet einen gelblichen, in Ammoniak löslichen, durch Salpetersäure wieder ausfällbaren Niederschlag; die gleichfalls unlöslichen Quecksilber- und Bleisalze sind gelb, das Kupfersalz olivefarben.

0,0926 g Subst. gaben 0,2089 g CO_2 und 0,0315 g H_2O
= 61,5 % C; 3,8 % H.
0,1213 g „ „ 0,2742 g CO_2 „ 0,0411 g H_2O
= 61,6 % C; 3,8 % H.
0,0694 g „ „ 5,9 ccm N (730 mm, 21°)
= 9,3 % N.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_5N_2$: 61,5 % C; 3,8 % H; 9,0 % N.

Bei der Titration der Säure mit Kalilauge von bestimmtem Gehalt und Phenolphtalein als Indikator erforderten von der in Wasser suspendierten Säure

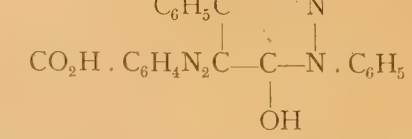
0,1176 g: 0,04527 g KOH = 21,0 % K
0,0656 g: 0,0258 g KOH = 21,4 % K.

Für das Kaliumsalz der Dicarbonsäure

$C_{16}H_{10}O_5N_2K_2$ sind theoretisch nötig 20,1 % K.

Der Mehrverbrauch von 1 % Kalium ist wie bei der Anilinazobenzoylessigsäure auf Rechnung des sauren Wasserstoffatoms zu schreiben.

4-Anthranilsäureazo-1.3-diphenylpyrazolon.

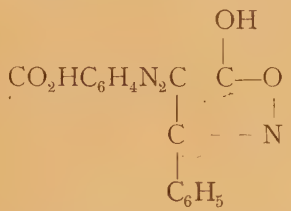


2 g Anthranilsäureazobenzoylessigester in heissem Eisessig gelöst, werden mit 0,9 g Phenylhydrazin versetzt und

die Lösung aufgekocht; beim Erkalten scheidet sich ein voluminöser roter Körper ab, der aus Eisessig in haarfeinen, verfilzten Nadeln krystallisiert; Schmelzpunkt 276°. In Alkohol löst er sich kaum, sehr schwer in Benzol, Aether, wässerigen Alkalien und Ammoniak; löslich ist er ausser in Eisessig in alkoholischer Kalilauge.

Berechnet für $C_{22}H_{16}O_3N_4$: 14,6% N
gefunden aus 0,0895 g 12 ccm N (735 mm, 21°) 14,7% N

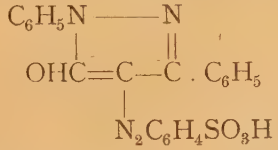
4-Anthranilsäureazo-3-phenyl-5-isoxazolon.



Eine Lösung von 5 g Anthranilsäureazobenzoylessigester in Eisessig mit 1,5 g Hydroxylaminchlorid versetzt und längere Zeit gekocht, scheidet beim Erkalten gelbe Nadeln aus, die sich in Alkohol, Eisessig und heisser Natronlauge leicht lösen, schwer in Wasser und Aether, und zwischen 245 und 250° schmelzen. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Kaliumdichromatzusatz schmutzig braun.

Berechnet für $C_{16}H_{11}O_4N_3$: 13,6% N;
0,1462 g gaben 18,2 ccm N (731 mm, 23°) = 13,5% N.

4-Sulfanilsäureazo-1.3-diphenylpyrazolon.



10 g Benzoylacetessigester + 9 g Sulfanilsäure = 6,5 g Anilin. Die rotgelbe Lösung im Vakuum eingedampft hinterliess ein schwer krystallisierendes braunes Oel, das in heissem

Eisessig gelöst und mit Phenylhydrazin versetzt wurde. Beim Erkalten krystallisierten je nach der Konzentration dunkelrote Prismen oder sich zu einem Filz zusammenballende rote Nadeln aus, die unter Zersetzung bei 275° schmolzen.

Berechnet für $C_{21}H_{16}O_4N_4S$: 13,3 % N,
aus 0,118 g Subst. 14,1 ccm N (728 mm, 15°) = 13,4 % N.

V. Phenylacetylacetessigester und Diazobenzol.

Der Phenacetylacetessigester ist von Fischer und Bülow[1]) aus Natriumacetessigester und Phenylacetylchlorid in ätherischer Lösung als gelbbraunes Oel gewonnen, aber nicht analysiert und näher charakterisiert worden.

Das Phenylacetylchlorid habe ich ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels — bisher wurde Chloroform verwendet — durch direktes Zusammengeben molekularer Mengen Phenylessigsäure und Phosphorpentachlorid in einem Fraktionierkolben gewonnen; auch ohne Erwärmen fand lebhafte Salzsäureentwicklung und Verflüssigung statt. Nach Beendigung der Reaktion wurde durch fraktionierte Destillation im Vakuum Phosphoroxychlorid und Phenacetylchlorid getrennt; letzteres ging unter 34 mm Druck bei 117° über; die Ausbeute an reinem Säurechlorid war dem Gewichte der angewandten Phenylessigsäure fast gleich.

Der Versuch, den Phenylacetylacetessigester nach der Claisenschen — bezw. der beim p-Nitrobenzoylacetessigester beschriebenen — Methode zu gewinnen, gab, wie beim Propionylacetessigester, infolge der Leichtlöslichkeit des Natriumsalzes in Aether-Alkohol keine befriedigende Ausbeute (ca. 25 %).

Etwas bessere (etwa 30—35 %) Ausbeuten liefert das beim Propionylacetessigester des nähern beschriebene Verfahren mit in Aether suspendiertem Natracetessigester (8,4 g Acetessigester in 100 ccm absol. Aether, 1,5 g drahtförmiges

[1]) Ber. **18**, 2136 [1885].

Natrium und 10 g Phenacetylchlorid in 100 ccm absol. Aether). Der so gewonnene Ester ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit, die bei 190° und 15 mm Druck unter Zersetzung und Gelbfärbung des Destillates siedet. Die Analyse wurde daher mit dem, durch Schütteln des Esters mit einer konzentrierten Kupferacetatlösung dargestellten, Kupfersalz vorgenommen. Dieses besteht aus feinen, hellblauen, seidenglänzenden Nädelchen, die bei 182/3° zu einer bräunlichen Flüssigkeit schmelzen, nachdem das Salz schon einige Grade vor dem Schmelzpunkt missfarbig geworden ist. Das Kupfersalz ist sehr leicht — in Wärme und Kälte annähernd gleich — löslich in Chloroform, in Benzol in der Kälte kaum, sehr leicht in der Wärme, gar nicht in Ligroïn. Es wird zweckmässig aus Alkohol umkrystallisiert, in welchem es ziemlich schwer, in der Wärme aber erheblich leichter als in der Kälte löslich ist.

0,3776 g verloren im Porzellantiegel einige Zeit bei 100° gehalten nichts an Gewicht; verascht und geglüht gaben sie 0,053 g CuO = 0,0425 g Cu 11,26 % Cu.
0,1900 g gaben 0,4198 g CO_2 = 60,22 % C; 0,090 g H_2O = 5,3 % H
berechnet für $(C_{14}H_{15}O_4)_2Cu$ (M.G. 278,6) 60,3 % C; 5,4 % H; 11,3 % Cu.

$$CH_3CO \quad CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$CH \cdot CO_2C_2H_5$$

Mit den diazotierten Lösungen der berechneten Mengen Anilin (3,7 g auf 10 g Ester) und Anthranilsäure war kein krystallines Produkt zu erhalten; in beiden Fällen schieden sich bei vorsichtigem Wasserzusatz braune Oele ab, die weder durch die Zeit (4 Monate), noch Umlösen, noch durch Kälte völlig zur Erstarrung zu bringen waren; es wurde daher das Pyrazolon daraus hergestellt.

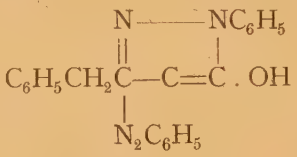
Das aus der getrockneten ätherischen Lösung durch Abdestillieren des Aethers wasserfrei gewonnene ölige Reaktionsprodukt von Diazobenzol und Phenacetylacetessigester wurde in Eisessig gelöst und in der Wärme mit Phenylhydrazin ver-

setzt; nach kurzem Stehen erstarrte das Ganze zu einem roten Krystallbrei, der abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert wurde.

0,1125 g gaben 0,306 g CO_2 = 74,4 % C und 0,0528 g H_2O = 5,2 % H,

berechnet für $C_{22}H_{18}ON_4$: 74,6 % C; 5,3 % H.

Die Substanz ist also: 4-Anilinazo-1-phenyl-3-tolyl-pyrazolon

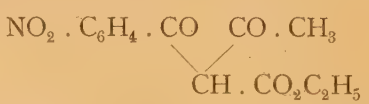


Bei der Kupplung hat demnach der Phenacetylacetessigester mit Diazobenzol unter Abspaltung der Acetylgruppe reagiert.

Die Substanz besteht aus feinen, rotgelben, bei 147° schmelzenden Nadeln; sie ist ziemlich löslich in Chloroform, Aether, Benzol, schwerer in Alkohol und Eisessig, aus welchem sie am besten umkrystallisiert wird.

VI. p Nitrobenzoylacetessigester und Diazobenzol.

Der p Nitrobenzoylacetessigester



ist gewonnen von Gevekoht[1]) als rotbraunes Oel, von Engler und Zielke[2]) als bei 54/5° schmelzende, farblose Prismen. Statt der von diesen Chemikern angewandten ätherischen Aufschwemmung des Natracetessigesters wandte ich das von Claisen zur Darstellung des Benzoylacetessigesters angegebene Rezept in modifizierter Form an, ausgehend von

[1]) Annalen **221**, 335 [1883].
[2]) Ber. **22**, 2037 [1889].

20 g Acetessigester, 7,1 g Natrium in 120 ccm absol. Alkohol, 28,5 g p Nitrobenzoylchlorid, gelöst in 600 ccm absol. Aethers. Zu der ganzen in einem Becherglase befindlichen Menge Acetessigester wird die Hälfte der Natriumäthylatlösung (60 ccm) zugegeben; hierauf lässt man tropfenweise unter Rühren und Eiskühlung 300 ccm der ätherischen Lösung des p Nitrobenzoylchlorids aus einer Bürette zufliessen, wobei die Temperatur nicht über 10° steigen soll; die Lösung beginnt alsbald eine gelbe, aus Kochsalz und dem Natriumsalz des Diacylessigesters bestehende Masse auszuscheiden. Nach einhalbstündigem Stehen giebt man unter den gleichen Vorsichtsmassregeln wieder 30 ccm der Natriumäthylatlösung und 150 ccm der ätherischen Lösung des Säurechlorids zu, und so fortschreitend je die Hälfte der vorigen Zugabe, bis alles aufgebraucht ist, indem man zwischen den einzelnen Zusätzen die Flüssigkeit jeweils einige Zeit ruhig stehen lässt. Nachdem alles eingetragen ist, lässt man das Ganze einige Stunden an einem kühlen Orte stehen, saugt ab und lässt das mit Aether gewaschene gelbe Salzgemisch im Vakuumexsikkator trocknen; fein pulverisiert wird es dann in möglichst wenig Wasser unter Vermeidung jeder Erwärmung gelöst. Durch verdünnte Schwefelsäure wird unter Eiskühlung der Diketosäureester aus seinem Natriumsalz als gelbes, bald am Boden zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrendes Oel gefällt. Die aus Alkohol umkrystallisierte Verbindung bildet derbe, durchsichtige Prismen mit einem schwachen Stich ins Gelbliche, die übereinstimmend mit der Angabe von Engler und Zielke bei 54/5° schmelzen. Die Ausbeute betrug 37 g = 90% an umkrystallisierter reiner Substanz.

Durch Abspaltung der Acetylgruppe wird aus dem p Nitrobenzoylacetessigester der p Nitrobenzoylessigester gewonnen. Dieser Ester ist von Perkin und Bellenot[1]) schon dargestellt, indessen auf sehr umständlichem Wege, ausgehend von dem p Nitrophenylpropiolsäureäthylester.

---

[1]) Journal of the chemical Society 49, 447.

Die Lösung des Natriumsalzes des p Nitrobenzoylacetessigesters (+ NaCl) in möglichst wenig Wasser wird mit je einem Molekül Chlorammonium und Ammoniak auf ein Molekül des Esters versetzt (auf 2 g des rohen Salzes 0,5 g NH_4Cl und 1,5 ccm einer 10-prozentigen Ammoniaklösung), die gelbrote Lösung auf dem Wasserbade langsam auf 40° erwärmt und dann sich selbst überlassen. Allmählich scheiden sich sehr feine, gelblich-weisse Blättchen aus, öfters findet, namentlich bei Anwendung eines Ueberschusses von Ammoniak, auch Abscheidung eines intensiv gelben Körpers statt; die weissen Blättchen sind der p Nitrobenzoylessigester, die gelben Kryställchen dessen in Wasser schwer lösliches Ammoniumsalz; aus diesem kann durch Durchschütteln mit verdünnter Essigsäure und Ausäthern der Ester gewonnen werden.

Aus Alkohol umkrystallisiert bildet der p Nitrobenzoylessigester weisse, schillernde Nadeln, mit schwachem Stich ins Gelbliche, die bei 74/5° schmelzen, übereinstimmend mit Perkins Angabe. Eine zum Ueberfluss vorgenommene Stickstoffbestimmung ergab gleichfalls die Identität.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_5N$ (M.G. 237): 5,9% N,
gefunden in 0,1158 g Subst. 6,2 ccm N bei 738 mm und 21° = 5,9% N.

Hat man schon fertigen p Nitrobenzoylacetessigester, so ist es nicht nötig, daraus das Natriumsalz herzustellen und dieses nach der angeführten Methode zu behandeln. Man trägt vielmehr den feingepulverten Ester unter Rühren in die 10- bis 15-fache Menge 10-prozentigen Ammoniaks ein, in dem er sich mit gelber Farbe löst. Dabei findet häufig während des Eintragens Ausscheidung des gelben Ammoniaksalzes des p Nitrobenzoylessigesters statt, das von dem unveränderten p Nitrobenzoylacetessigester leicht zu unterscheiden ist. Man erwärmt die Flüssigkeit, bis aller unveränderte Ester in Lösung gegangen ist, auf 40° auf dem Wasserbad und überlässt sie sich selbst; während einiger

Stunden scheidet sich ein Gemisch des Esters mit seinem Ammoniumsalze aus, das in den Schütteltrichter gespült und dort mit Essigsäure und Aether durchgeschüttelt wird, bis alles in Lösung gegangen ist; durch Abdunsten des Aethers erhält man den krystallisierten Ester in guter Ausbeute.

Der p Nitrobenzoylacetessigester zersetzt sich, auch wenn er ganz trocken und analysenrein war, nach einiger Zeit unter teilweiser Verflüssigung und Auftreten eines stechenden, dem des Eisessigs ähnlichen Geruchs. Durch zweimaliges Umkrystallisieren der halbzerflossenen Substanz aus Alkohol wurden einheitliche gelbliche Nädelchen (Fp. 75°) gewonnen: p Nitrobenzoylessigester; die erste Umkrystallisation enthielt ausserdem noch die derben Prismen des unzersetzten p Nitrobenzoylacetessigesters.

Kupplung mit Diazobenzol.

(5 g p Nitrobenzoylacetessigester und 1,7 g Anilin). Es scheidet sich eine gelbe Krystallmasse ab, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wird; bei längerem Erwärmen der alkoholischen Lösung war deutlich Aldehydgeruch wahrzunehmen (Reduktion?). Der Körper bildet hellgelbe Blättchen, die bei 126/7° unter Zersetzung schmelzen, er ist löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und wässerigen Alkalien, in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe, die durch Kaliumdichromatzusatz keine bleibende Veränderung erfährt.

0,1466 g gaben 0,3203 g CO_2 und 0,0546 g H_2O
0,1488 g „ 15,3 ccm N bei 739 mm und 12°
= 59,6% C; 4,6% H; 12,1% N;
berechnet für $C_{17}H_{15}O_5N_3$: 59,7% C; 4,4% H; 12,3% N.

Unter Abspaltung der Acetylgruppe ist also Anilinazo-p nitrobenzoylessigeter

$$C_6H_5N_2HC(CO.C_6H_4NO_2).CO_2C_2H_5$$

entstanden.

VII. m Nitrobenzoylacetessigester und Diazobenzol.

Der m Nitrobenzoylacetessigester ist von Gevekoht[1]) durch Zusammenbringen von Natracetessigester und m Nitrobenzoylchlorid als rötliches, stechend riechendes Oel erhalten worden, das nicht analysiert und näher untersucht, sondern sogleich auf m Nitroacetophenon verarbeitet wurde. Zur Darstellung empfiehlt sich die beim p Nitrobenzoylacetessigester angewandte Methode mit der Aenderung, dass die 28,5 g m Nitrobenzoylchlorid nur 300 ccm absoluten Aethers zur Lösung brauchen und dass dementsprechend der erste Zusatz der ätherischen Lösung 150 ccm beträgt, der zweite 75 ccm u. s. f. Die Ausbeute ist gleichfalls sehr gut und für die meisten Zwecke ohne weiteres Umkrystallisieren hinreichend rein. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet der Ester durchsichtige, ziemlich derbe Prismen mit schwachem Stich ins Gelbliche, die bei 74/5° schmelzen; er ist löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; seine alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine Rotbraunfärbung.

0,1868 g Subst. gaben 0,383 g CO_2 = 55,9 % C
und 0,0703 g H_2O = 4,3 % H.

Berechnet für $C_{13}H_{13}O_6N$: 55,9 % C; 4,6 % H.

Die Versuche, Isomere von dem p- und m Nitrobenzoylacetessigester zu gewinnen, waren erfolglos.

m Nitrobenzoylessigester

$NO_2C_6H_4CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$.

Wird der freie m Nitrobenzoylacetessigester oder sein Natriumsalz in der beim p Nitrobenzoylacetessigester beschriebenen Weise mit Ammoniak behandelt, so erhält man den m Nitrobenzoylessigester nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als weisse, schwach rotstichige, bei 78/9° schmelzende

[1]) Annalen 221, 334 [1883].

Prismen, die sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln lösen und in Alkohol mit Eisenchlorid eine ins Bräunliche spielende Rotfärbung geben.

I 0,1852 g gaben 0,378 g CO_2 und 0,0775 g H_2O
= 55,7 % C; 4,7 % H;
II 0,1435 g „ 0,293 g CO_2 „ 0,0555 g H_2O
= 55,7 % C; 4,3 % H;
berechnet für $C_{11}H_{11}O_5N$: 55,7 % C; 4,6 % H.

Anilinazo-m nitrobenzoylessigester.

$$C_6H_5N_2HC(CO.C_6H_4NO_2).CO_2C_2H_5$$

Die Kupplung mit Diazobenzol verläuft wie beim p Nitrobenzoylacetessigester. Das aus Alkohol umkrystallisierte Produkt bildet derbe, gelbbraune Spiesse vom Schmelzpunkt 134/5°, löslich in den üblichen Solventien. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Kaliumdichromatzusatz schmutzig braun.

Erhalten aus 0,1412 g 15,4 ccm N (727 mm, 18°) = 12,1 % N
berechnet für $C_{17}H_{15}O_5N_3$ (M.G. 341): 12,3 % N.

Der Körper ist isomer mit dem Anilinazo-p nitrobenzoylessigester und dem p Nitranilinazobenzoylessigester.

VIII. Cinnamoylacetessigester und o Diazobenzoësäure.

Der Cinnamoylacetessigester

$$C_6H_5CH{=}CH.CO.CH(CO.CH_3).CO_2C_2H_5$$

ist dargestellt von Fischer und Kuzel[1]) aus Cinnamoylchlorid und Natriumacetessigester in Aether; er ist, aus Ligroïn

[1]) Ber. **16**, 166 [1883].

umkrystallisiert, beschrieben als gelbliche Krystallkörner vom Schmelzpunkt 40°; die Ausbeute war anscheinend nicht gross, auch fehlen alle weitere Angaben.

Ich versuchte den Ester nach dem beim p Nitrobenzoylacetessigester beschriebenen Verfahren zu erhalten aus 10 g Acetessigester, 12,4 g Cinnamoylchlorid in 100 ccm Aether, 3,54 g Natrium in 60 ccm Alkohol.

Der grösste Teil des Natriumsalzes des gebildeten Cinnamoylacetessigesters war in der alkoholisch-ätherischen Lösung, nur eine geringe Menge hatte sich als schmierige, das Filtrieren hindernde Masse mit dem Chlornatrium ausgeschieden. Alles — Lösung und Abgeschiedenes — wurde in einen Schütteltrichter gespült und mit etwas mehr Schwefelsäure versetzt, als der Hälfte des angewandten Natriums entspricht. Der Ester ging so in den Aether über, der beim Verdunsten ein gelbbraunes Oel hinterliess, das mit viel Sodalösung gründlich durchgeschüttelt wurde. Der grösste Teil des Oeles ging in Lösung, das nicht Gelöste wurde mit Aether ausgeschüttelt und so lange mit neuen Mengen Sodalösung ausgezogen, als sich diese noch gelb färbten. Beim Ansäuern dieser Sodalösung mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich der Ester als flockiger gelber Körper ab, der aus Alkohol umkrystallisiert wird; der wässerigen Lösung kann durch Aether noch etwas Ester entzogen werden, da alle diese Diacylessigester in Wasser merklich löslich sind.

Aus Alkohol oder Ligroïn umkrystallisiert bildet er schwach gelbliche, durchsichtige Prismen, die bei 44° schmelzen und in organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind; die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung. Die Ausbeute beträgt 40—50% der Theorie.

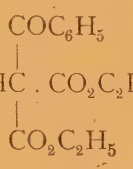
Angewandte 0,1343 g Subst. gaben 0,3411 g CO_2 und 0,076 g H_2O = 69,3% C; 6,3% H.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_4$; 69,2% C; 6,1% H.

Bei wiederholten Versuchen, den Ester mit der Diazoverbindung der Anthranilsäure zu kuppeln, wurde jeweils das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen; ein Kombinationsprodukt war nicht aufzufinden.

IX. Benzoylmalonsäureester und o Diazobenzoësäure.

Der Benzoylmalonsäureester



ist zuerst dargestellt von Bernhard [1]) aus Chlorkohlensäureester und Kupferbenzoylessigester. Claisen [2]) hat sein für den Benzoylacetessigester aufgestelltes Rezept auch für den Benzoylmalonsäureester angewandt, erhielt dabei aber nur eine teilweise Ausfällung des Natriumsalzes desselben und infolgedessen keine befriedigenden Ausbeuten.

Beides wird erreicht, wenn man das Benzoylchlorid in dem doppelten Volumen Aether gelöst anwendet und dem durch Zugeben der Natriumäthylatlösung zum Malonsäureester entstandenen Brei zur Verdünnung gleichfalls Aether zufügt, im übrigen aber nach Claisens Methode verfährt. Man erhält so eine fast quantitative Abscheidung des Natriumsalzes und ist des lästigen und verlustreichen Ausziehens der Lösung mit Soda überhoben. Das Salzgemisch wird abgesaugt, mit Aether gewaschen, gut getrocknet und daraus auf die bekannte Weise der Ester gewonnen.

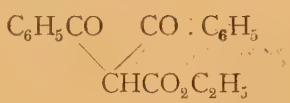
Ein zweimal ausgeführter Versuch einer Kupplung des Benzoylmalonsäureesters mit der Diazoverbindung der Anthranilsäure verlief ergebnislos. Nach fünfstündigem Rühren und achttägigem Stehen an einem kühlen Orte zeigte die

[1]) Annalen **282**, 166 [1894].
[2]) Annalen **291** [1896].

Flüssigkeit auf Filtrierpapier mit alkalischer β Naphtolsulfosäure zusammengebracht immer noch eine intensive Rotfärbung. Vorsichtiger Eiszusatz schied ein bräunliches Oel ab, das sich durch seine Sodalöslichkeit und sein Kupfersalz — Schmelzpunkt 180° — als unveränderter Benzoylmalonsäureester identifizieren liess. Eine Reaktion hatte also nicht stattgefunden, was ein Analogon darin findet, dass nach Krückeberg[1]) Diazobenzol und Benzoylcyanessigester gleichfalls nicht mit einander reagieren.

X. Dibenzoylessigester und Diazobenzol.

Der Dibenzoylessigester



ist von Baeyer und Perkin[2]) dargestellt worden, wurde aber nicht isoliert, sondern sogleich verseift. Rein dargestellt wurde er von Perkin jun. und Stenhouse[3]) aus Natriumbenzoylessigester und Benzoylchlorid in ätherischer Lösung, von Bernhard[4]) aus der entsprechenden Kupferverbindung.

Bei der Darstellung nach der Claisenschen Methode aus 10 g Benzoylessigester, 2,4 g Natrium in 50 ccm Alkohol und 7,3 g Benzoylchlorid in 50 ccm Aether scheidet sich nur ein Teil des Natriumdibenzoylessigesters mit dem Chlornatrium aus der Lösung aus; man spült daher zweckmässig alles — Lösung und Niederschlag — mit Wasser in einen Scheidetrichter, setzt verdünnte Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion zu und schüttelt verschiedene Male gründlich mit Aether durch, da der Dibenzoylessigester in Aether ziemlich schwer löslich ist. Nach dem Verdunsten des Aethers hinter-

[1]) Journal für prakt. Chemie **49**, 321.
[2]) Ber. **16**, 2133 [1883].
[3]) Journal of the chem. Society **59**, 1000].
[4]) Annalen **282**, 157.

bleibt der Dibenzoylessigester als ein derb krystalliner, weisser Körper in fast quantitativer Ausbeute, der zu seiner Verwendung für die meisten Zwecke keiner weiteren Reinigung bedarf. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet er schneeweisse Nädelchen, deren Schmelzpunkt (112°), Löslichkeit und sonstiges Verhalten (Kupfersalz und rotbraune Eisenchloridreaktion) mit den Angaben Perkins und Bernhards übereinstimmen.

Bei der Kupplung des Dibenzoylessigesters mit Diazobenzol muss beachtet werden, dass der Ester in kaltem Alkohol nur sehr schwer löslich ist und namentlich bei Zusatz der wässerigen Lösung der Diazoverbindung sehr leicht ausfällt, ohne mehr in Reaktion zu treten.

Man löst daher 5 g Dibenzoylessigester in 200 ccm Alkohol, giebt 4,8 g Natriumacetat in alkoholischer Lösung zu und rührt diese Lösung einige Zeit bei 5°, bevor man die — möglichst konzentrierte — diazotierte Lösung von 1,6 g Anilin zufliessen lässt. Eine Ausfällung oder Trübung bringt man durch sofortigen Alkoholzusatz wieder zum Verschwinden. Nach einhalbstündigem Rühren beginnt dann die Ausscheidung eines gelben Körpers, die man durch sehr vorsichtiges Einwerfen von Eisstückchen in die auch äusserlich gut gekühlte Lösung befördert.

Aus Alkohol umkrystallisiert bildet der Körper feine gelbe durchsichtige Prismen, die bei 116° schmelzen; die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Oxydationsmittel rotbraun.

Die Verbrennung ergab unzweideutig, dass keine der beiden Acylgruppen durch die Anilinazogruppe verdrängt wurde.

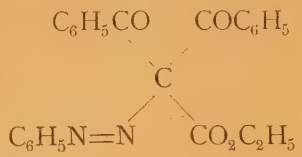
I 0,1567 g gaben 0,4133 g CO_2 und 0,0721 g H_2O
= 71,9% C; 5,1% H

II 0,1419 g „ 0,3750 g CO_2 und 0,0661 g H_2O
= 72,0% C; 5,1% H

III 0,168 g „ 11 ccm N (737 mm, 21°) = 7,2% N

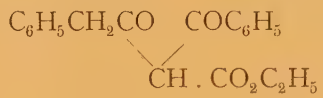
berechnet für $C_{24}H_{20}O_4N_2$: 72,0% C; 5,0% H; 7,0% N

Der Körper ist also Anilinazodibenzoylessigester



Er ist leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, in Ligroïn in der Kälte kaum, leicht beim Erwärmen; unlöslich ist er in verdünnten Alkalilösungen, beim Erwärmen löst er sich darin unter Gelbfärbung; beim Ansäuern fällt die durch Abspaltung einer Benzoylgruppe und Verseifung entstandene Anilinazobenzoylessigsäure aus.

XI. Phenacetylbenzoylessigester und o Diazobenzoësäure.



10 g Benzoylessigester, 2,4 g Natrium in 50 ccm Alkohol, 8 g Phenacetylchlorid in 100 ccm Aether werden nach dem beim p Nitrobenzoylacetessigester beschriebenen Verfahren zusammengegeben. Die entstehende weisse steife Salzmasse wird abgesaugt, getrocknet, in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure der Ester als gelbliches Oel ausgefällt[1]); er wird ausgeäthert und durch Stehenlassen über Chlorcalcium getrocknet. Der Ester lässt sich auch im Vakuum nicht unzersetzt destillieren, für die Weiterverarbeitung genügt der durch die obigen Manipulationen erzielte Reinheitsgrad. Für die Analyse wurde das Kupfersalz des Esters durch Schütteln mit einer konzentrierten Kupferacetatlösung hergestellt. Aus Chloroform umkrystallisiert bildet es hellblaue, ziemlich derbe Nadeln, aus Alkohol schwach bläuliche, seidenglänzende Nädelchen, die bei 194,5° unter Zersetzung schmelzen; in Aether

[1]) Auch aus der alkoholisch-ätherischen Lösung lässt sich durch Ausziehen mit Soda noch Ester gewinnen.

löst sich das Kupfersalz gar nicht, in Benzol in der Kälte kaum, leicht in der Wärme.

0,298 g verloren einige Zeit bei 100° gehalten nichts an Gewicht; hierauf verascht gaben sie 0,0346 g CuO = 9,29 % Cu.

0,1478 g gaben 0,3609 g CO_2 = 66,7 % C und 0,0705 g H_2O = 5,2 % H.

Berechnet für $(C_{19}H_{17}O_4)_2Cu$: 66,9 % C; 4,9 % H; 9,2 % Cu.

Der aus dem Kupfersalz freigemachte Ester bildet eine schwach gelbliche, ölige Flüssigkeit, die in einer Kältemischung zu einer halbfesten, leimartigen Masse erstarrt, welche bei gewöhnlicher Temperatur sich wieder verflüssigt; in Alkohol gelöst zeigt er eine bräunlichrote Eisenchloridreaktion.

Kupplung des Phenacetylbenzoylessigesters mit o Diazobenzoësäure.

10 g Ester, 4,5 g Anthranilsäure (= 3 g Anilin). Der ausgefallene flockige Körper bildet aus Alkohol umkrystallisiert glänzende gelbe Nadeln, die, noch feucht in den Vakuumexsikkator gebracht, ihren Glanz allmählich verloren. Der Schmelzpunkt lag nach wie vor bei 145/7°. Durch Schmelzpunkt, Verhalten und Verbrennung erwies sich der Körper identisch mit dem aus Anthranilsäure und Benzoylacetessigester gewonnenen Anthranilsäureazobenzoylessigester. Aus dem Phenacetylbenzoylessigester wurde also durch den Eintritt der Azogruppe der Phenacetylrest verdrängt.

Bei der Verbrennung der lufttrockenen Substanz gaben
0,1737 g: 0,3858 g CO_2 und 0,0854 g H_2O = 60,4 % C, 5,3 % H
0,080 g: 5,8 ccm N (723 mm, 19°) = 7,9 % N.
Berechnet für $C_{18}H_{16}O_5N_2 + H_2O$: 60,3 % C; 5,1 % H; 7,9 % N.

Die entwässerte Substanz gab folgende Zahlen:

0,1624 g gaben 0,3743 g CO_2 und 0,074 g H_2O = 63,1 % C und 4,9 % H
0,0904 g „ 6,9 ccm (733 mm, 24°) = 8,3 % N.
Berechnet für $C_{18}H_{16}O_5N_2$: 63,5 % C; 4,7 % H; 8,2 % N.

XII. p Nitrobenzoylbenzoylessigester und Diazobenzol.

$$NO_2C_6H_4CO \quad COC_6H_5$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$CH \,.\, CO_2C_2H_5$$

10 g Benzoylessigester, 2,4 g Natrium in 50 ccm Alkohol, 10 g p Nitrobenzoylchlorid in 250 ccm absoluten Aethers in der beim p Nitrobenzoylacetessigeser beschriebenen Weise zusammengebracht. Das ausgeschiedene gelbe Salz wird getrocknet, gepulvert und in möglichst wenig Wasser gelöst; von Ungelöstem wird abfiltriert und in einer Kältemischung verdünnte Schwefelsäure zugegeben; es scheidet sich ein weisses, allmählich erstarrendes Oel ab. Der Krystallkuchen aus Alkohol umkrystallisiert bildet kugelförmig zusammengeballte, feine weisse Nadeln, die bei 86/7° schmelzen und in den üblichen organischen Lösungsmitteln, Ligroïn ausgenommen, löslich sind; die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine Rotbraunfärbung.

0,1739 g gaben 0,404 g CO_2 = 63,4 % C, 0,0707 g H_2O = 4,7 % H.
Berechnet für $C_{18}H_{15}O_6N$: 63,3 % C; 4,4 % H.

Kupplung mit Diazobenzol.

Bei der Kupplung (5 g Ester, 1,4 g Anilin) ist wie beim Dibenzoylessigester Vorsicht nötig, weil der p Nitrobenzoylbenzoylessigester in kaltem, und namentlich mit Wasser verdünntem Alkohol sehr schwer löslich ist.

Die 5 g Ester werden daher in 300 ccm Alkohol gelöst und im Uebrigen wie beim Dibenzoylessigester angegeben verfahren. Schon vor dem Zusatz des Diazobenzols ist die Flüssigkeit gelb gefärbt, anscheinend weil der sehr stark saure Ester[1]) dem Natriumacetat zum Teil das Natrium entzieht.

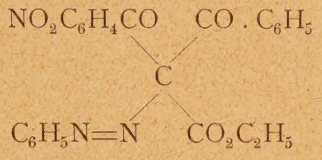
Allmählich scheidet sich ein feinpulveriger, gelber Körper aus, dessen Abscheidung durch vorsichtigen Eiszusatz an-

[1]) Die Lösung seines gelben Natriumsalzes in Wasser reagiert neutral.

nähernd vollständig wird. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet er feine gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 105°, die in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (Ligroïn ausgenommen) leicht löslich sind; seine gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure giebt mit einem Tropfen Kaliumdichromatlösung eine vorübergehende Rotbraunfärbung. In verdünnten Alkalien löst sich der Körper in der Kälte nicht, beim Erwärmen aber unter Gelbfärbung und Zersetzung.

0,1611 g Substanz gaben 0,385 g CO_2 und 0,0643 g H_2O
65,1 % C und 4,4 % H
0,1126 g „ 9,9 ccm N (736 mm, 24°) = 9,5 % N.
Berechnet für $C_{24}H_{19}O_6N_3$ (M.G. 445):
64,9 % C; 4,3 % H; 9,4 % N.

Eine Abspaltung war bei der Kupplung also nicht erfolgt; der entstandene Körper war: Anilinazo-p nitrobenzoylbenzoylessigester.



Wird der Ester mit verdünntem Ammoniak einige Zeit digeriert und die Lösung dann angesäuert, so erhält man unter Abspaltung der Benzoylgruppe den früher besprochenen Anilinazo-p nitrobenzoylessigester.

Inhalt

Seite

Theoretischer Teil.

I. Die Acyl-1.3-ketosäureester 7
II. Die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Acyl-1.3-ketosäureester 11
III. Die Konstitution der Kupplungsprodukte 15

Experimenteller Teil.

I. Diacetessigester und Diazobenzol 31
Acetylglyoxylsäureester-α (acetylphenylhydrazon) . . . 33
II. Propionylacetessigester und Diazobenzol 33
III. Acetylmalonsäureester und o Diazobenzolcarbonsäure . 36
IV. Benzoylacetessigester und Diazoverbindungen 38
V. Phenacetylacetessigester und Diazobenzol 52
VI. p Nitrobenzoylacetessigester und Diazobenzol 54
p Nitrobenzoylessigester 54
VII. m Nitrobenzoylacetessigester und Diazobenzol. 58
m Nitrobenzoylessigester 58
VIII. Cinnamoylacetessigester und o Diazobenzoësäure . . . 59
IX. Benzoylmalonsäureester und o Diazobenzoësäure . . . 61
X. Dibenzoylessigester und Diazobenzol 62
XI. Phenacetylbenzoylessigester und o Diazobenzoësäure . . 64
XII. p Nitrobenzoylbenzoylessigester und Diazobenzol . . . 66